



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 102 56 164 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
B 01 J 31/06
C 07 C 45/50

⑳ Aktenzeichen: 102 56 164.8
㉔ Anmeldetag: 2. 12. 2002
㉓ Offenlegungstag: 12. 6. 2003

DE 102 56 164 A 1

⑥⑥ Innere Priorität:
101 59 421. 6 04. 12. 2001

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦④ Vertreter:
Reitstötter, Kinzebach & Partner GbR, 67059
Ludwigshafen

⑦② Erfinder:
Zeller, Edgar, 68165 Mannheim, DE; Decker, Jürgen,
67346 Speyer, DE; Röper, Michael, 67157
Wachenheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Hydroformylierung in Gegenwart eines polymeren Liganden

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in einer Reaktionszone in homogener, im Wesentlichen wasserfreien Phase und in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das wenigstens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems und wenigstens einen, im Wesentlichen nicht wasserlöslichen polymeren Liganden umfasst. Die Erfindung betrifft weiterhin neue Katalysatoren und deren Verwendung.

DE 102 56 164 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in einer Reaktionszone in homogener, im Wesentlichen wasserfreier Phase und in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das wenigstens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems und wenigstens einen, im Wesentlichen nicht wasserlöslichen polymeren Liganden umfasst. Die Erfindung betrifft weiterhin neue Katalysatoren und deren Verwendung.

[0002] Die Hydroformylierung oder Oxo-Synthese ist ein wichtiges großtechnisches Verfahren und dient der Herstellung von Aldehyden aus Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Diese Aldehyde können gegebenenfalls im gleichen Arbeitsgang mit Wasserstoff zu den entsprechenden Oxo-Alkoholen hydriert werden. Die Reaktion selbst ist stark exotherm und läuft im Allgemeinen unter erhöhtem Druck und bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren ab. Als Katalysatoren werden Co-, Rh-, Ir-, Ru-, Pd- oder Pt-Verbindungen bzw. -komplexe eingesetzt, die zur Aktivitäts- und/oder Selektivitätsbeeinflussung mit N- oder P-haltigen Liganden modifiziert sein können. Bei der Hydroformylierung von Olefinen mit 3 und mehr C-Atomen kommt es auf Grund der möglichen CO-Anlagerung an jedes der beiden C-Atome einer Doppelbindung zur Bildung von Gemischen isomerer Aldehyde. Zusätzlich kann es auch zu einer Doppelbindungsisomerisierung kommen, d. h. zu einer Verschiebung interner Doppelbindungen auf eine terminale Position und umgekehrt.

[0003] Es besteht ein Bedarf an großtechnisch verfügbaren Hydroformylierungskatalysatoren, die ein Eigenschaftsprofil aufweisen, das sie für einen Einsatz unter einer Vielzahl verschiedener Einsatzbedingungen auszeichnet oder das gleichzeitig einer Vielzahl von Anforderungen in einem speziellen Hydroformylierungsverfahren gerecht wird. So wird beispielsweise auf Grund der wesentlich größeren technischen Bedeutung der α -Aldehyde eine Optimierung der Hydroformylierungskatalysatoren zur Erzielung einer möglichst hohen Hydroformylierungsaktivität bei gleichzeitig möglichst geringer Neigung zur Bildung nicht α -ständiger Doppelbindungen angestrebt. Zudem besteht ein Bedarf an Hydroformylierungskatalysatoren, die auch ausgehend von internen linearen Olefinen in guten Ausbeuten zu α -ständigen und insbesondere n-ständigen Aldehyden führen. Hierbei muss der Katalysator sowohl die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen internen und terminalen Doppelbindungsisomeren als auch möglichst selektiv die Hydroformylierung der terminalen Olefine ermöglichen.

[0004] Ein weiterer Anspruch an Hydroformylierungskatalysatoren ist, dass sie sich möglichst einfach und dabei im Wesentlichen vollständig und ohne Zusetzung aus dem Reaktionsgemisch abtrennen und nach einer etwaigen Aufarbeitung wiederverwenden lassen. Insbesondere bei der Hydroformylierung höherer Olefine bereitet die Isolierung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch häufig Probleme. So sind bei einer destillativen Abtrennung häufig so hohe Temperaturen erforderlich, dass die Katalysatoren sich infolge der thermischen Belastung teilweise zersetzen.

[0005] Es ist bekannt, bei der Rhodium-Niederdruck-Hydroformylierung phosphorhaltige Liganden zur Stabilisierung und/oder Aktivierung des Katalysatormetalls einzusetzen. Geeignete phosphorhaltige Liganden sind z. B. Phosphine, Phosphinite, Phosphonite, Phosphite, Phosphoramidite, Phosphole und Phosphabenzole. Die derzeit am weitesten verbreiteten Liganden sind Triarylphosphine, wie z. B. Triphenylphosphin und sulfoniertes Triphenylphosphin, da diese unter den Reaktionsbedingungen eine hinreichende Stabilität besitzen. Nachteilig an diesen Liganden ist jedoch, dass im Allgemeinen nur sehr hohe Ligandenüberschüsse zufriedenstellende Ausbeuten insbesondere an linearen Aldehyden liefern und sie bei der destillativen Produktabtrennung in das Produkt übergehen können.

[0006] Die EP-A 0 686 063 beschreibt ein Verfahren zum Abtrennen eines Hydroformylierungskatalysators auf Basis eines gegebenenfalls alkylierten Triphenylphosphinliganden von einem bei der Hydroformylierung erhaltenen Reaktionsgemisch durch Membranfiltration. Dabei muss der gesamte Austrag der Oxo-Reaktion einer Druckfiltration in einer Synthesegasatmosphäre unterzogen werden.

[0007] Die WO 98/04346 und WO 98/04568 beschreiben Katalysatoren für die Hydroformylierung insbesondere höhermolekularer Olefine, die eine leichte Trennung von Reaktionsprodukt und Katalysatorsystem ermöglichen. Diese weisen als Liganden Arylphosphine mit Alkylenoxidketten auf. Die Hydroformylierung erfolgt zweiphasig, wobei sich die Katalysatoren in der wässrigen Phase befinden.

[0008] Aus J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, S. 1466–1468 ist ein wasserlöslicher Rhodiumkatalysator für Hydroformylierungen bekannt, der als Ligand ein Umsetzungsprodukt von Poly(4-pentensäure) mit Bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]amin enthält.

[0009] Die DE-A-195 32 393 beschreibt ein Verfahren zur Hydroformylierung olefinisch ungesättigter, höhermolekularer Verbindungen in homogener Phase in einem polaren organischen Lösungsmittel. Das Katalysatorsystem besteht dabei aus einer Rhodiumcarbonylverbindung und dem Salz eines sulfonierten oder carboxylierten organischen Phosphins und ist sowohl in dem polaren organischen Lösungsmittel als auch in Wasser löslich. Zur Aufarbeitung wird aus dem homogenen Reaktionsgemisch das organische Lösungsmittel abdestilliert und aus dem Destillationsrückstand das Katalysatorsystem mit Wasser extrahiert. Nachteilig an Aufarbeitungsverfahren, bei denen der Katalysator einen Phasentransfer durchschreiten muss, sind die damit verbundenen Katalysatorverluste sowie in der Regel die Bildung katalytisch inaktiver Nebenprodukte.

[0010] Die WO 87/07261 beschreibt ein Verfahren zur destillativen Aufarbeitung eines Reaktionsprodukts aus der Hydroformylierung unter Einsatz eines Rhodiumphosphit-Katalysators, bei dem die Destillation in Gegenwart eines organischen Polymers mit polaren funktionellen Gruppen, beispielsweise eines Vinylpyrrolidonhomo- oder -copolymers erfolgt.

[0011] Die US 4,306,085 lehrt die Hydroformylierung von Olefinen in Gegenwart eines Katalysators, bestehend aus einem Ionenaustauscherharz, einem Metall der VIII. Nebengruppe und einer als Bindeglied fungierenden organischen Verbindung, die wenigstens eine ionische Gruppe aufweist, welche an das Ionenaustauscherharz gebunden ist und wenigstens einer Heteroatom-haltige Gruppe aufweist, die wenigstens ein dreiwertiges Atom eines Elements der V. Hauptgruppe umfasst.

[0012] N. Han et al. beschreiben in Makromol. Symp. 105, S. 179–183 (1996) die Hydroformylierung von Propen in

Gegenwart eines Polymer-geschützten Rhodium-Kolloidkatalysators. Dabei handelt es sich um eine 2-Phasenhydroformylierung, bei der der Katalysator in der Wasserphase vorliegt.

[0013] Der Einsatz der 2-Phasenkatalyse, bei der Katalysator und Substrat in verschiedenen Phasen vorliegen, ist limitiert auf solche Edukte, die ausreichend in der Katalysatorphase löslich sind, um eine Umsetzung mit ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit zu ermöglichen. Zweiphasige (wässrig-organische) Hydroformylierungssysteme haben sämtlich den Nachteil einer relativ geringen Umsetzungsgeschwindigkeit. Insbesondere bei der Hydroformylierung von höheren Olefinen stößt dieses Verfahren an seine Grenzen. B. Cornils schlägt in Angew. Chem. 1995, 107, Nr. 15, S. 1709–1711 vor, in solchen Fällen oberflächenaktive Additive, tensidische Liganden oder mechanisch wirkende Lösungsvermittler und Cosolventien einzusetzen, um die Löslichkeit und/oder die Mobilität durch die Phasengrenze zu verbessern.

[0014] Die US 3,857,895 beschreibt ein Verfahren zur Isolierung des Katalysators aus einem Reaktionsgemisch der Hydroformylierung, der einen Liganden mit einer Amino- oder Amidinogruppe aufweist, bei dem man den Katalysator-komplex mit einer wässrigen Säure aus dem organischen Reaktionsmedium extrahiert und anschließend durch Neutralisation mit einer Base ausfällt.

[0015] Die DE-A-196 05 435 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Hydroformylierung mit einem Rhodiumkatalysator und Wiedergewinnung des Katalysators durch Extraktion mit einem zur Komplexbildung von Rhodium befähigten, wasserlöslichen Polymeren, z. B. einem einfach oder mehrfach phosphonomethylierten Polyethylenimin. Dabei wird der polymere Komplexbildner nicht als Ligand des zur Hydroformylierung eingesetzten Katalysators, sondern lediglich zur Behandlung des Reaktionsaustrags eingesetzt. Der mit dem wasserlöslichen Polymeren gebildete Rhodiumkomplex wird zur Wiedergewinnung einer katalytisch aktiven Spezies zunächst einer Vorcarbonylierung zugeführt und anschließend in die Reaktion zurückgeführt. Dabei muss das Rhodiummetall zwingend einen Phasentransfer durchschreiten, der zu Metallverlusten und der Bildung katalytisch inaktiver Nebenprodukte führt.

[0016] Die DE-A-199 08 462 offenbart ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit wenigstens 7 Kohlenstoffatomen, bei dem man als Katalysator einen Rhodiumkomplex eines polymeren Komplexliganden auf der Basis von Polyalkyleniminen einsetzt. Zur Einstellung der Polarität der Liganden wird eine Derivatisierung u. a. durch Phosphonomethylierung beschrieben. Es wird jedoch gleichzeitig von einem Einsatz Phosphoratom-haltiger Liganden zur Hydroformylierung abgeraten. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass zur Erzielung einer einheitlichen Phase in der Hydroformylierungszone zwingend ein Solubilisierungsmittel eingesetzt werden muss.

[0017] Die EP-A-0 728 768 beschreibt Polymere, die Hydroxylgruppen oder primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisen, an die über Isocyanatbrücken Diphosphine gebunden werden, die ebenfalls Hydroxylgruppen oder primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisen.

[0018] Rhodium- und Iridiumkomplexe dieser Polymere eignen sich als Hydrierkatalysatoren.

[0019] Die US 4,415,500 betrifft wasserlösliche Katalysatoren für die 2-Phasenkatalyse, bei denen an ein Polymer-rückgrat polare Einheiten und Ligandeneinheiten gebunden sind. Bei dem Rückgrat handelt es sich dabei um Aliphatenketten, die optional Heteroatome enthalten können. Dabei weisen die Rückgrate relativ kurze Kettenlängen auf und resultieren beispielsweise aus der Telomerisation von Ethen. Diese oligomeren Liganden haben den Nachteil, dass sie relativ flüchtig sind und somit bei der Aufarbeitung des Hydroformylierungsaustrags in die Produktphase gelangen können.

[0020] Die WO 99/36382 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Hydroformylierung von Olefinen in Gegenwart eines im Reaktionsgemisch homogen gelösten Komplexkatalysators, der als Ligand phosphoratom-freie Polyamine aufweist.

[0021] Die unveröffentlichte PCT/EP 01/07219 beschreibt Phosphacyclohexane und deren Verwendung in der Hydroformylierung. Dabei können bis zu zwei Phosphacyclohexangruppen an einen Polymerrest gebunden sein.

[0022] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein verbessertes Hydroformylierungsverfahren zur Verfügung zu stellen, das eine einfache Abtrennung des eingesetzten Katalysatorsystems von Ausgangs- und Endprodukten ermöglicht. Die eingesetzten Katalysatoren sollen möglichst universell anwendbar sein, d. h. sie sollen sich vorzugsweise für die Hydroformylierung einer Vielzahl olefinisch ungesättigter Verbindungen eignen, wie beispielsweise zur Hydroformylierung von einfach oder mehrfach ungesättigten Olefinen, linearen oder verzweigten Olefinen, Olefinen mit α - oder internen Doppelbindungen, mit oder ohne funktionelle Gruppen.

[0023] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in einer Reaktionszone in homogener, im Wesentlichen wasserfreier Phase und in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das wenigstens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems und wenigstens einen im Wesentlichen nicht wasserlöslichen polymeren Liganden umfasst, wobei der Ligand ein Polymergerüst mit mindestens 10 Stickstoffatomen aufweist, an das zusätzlich mindestens drei Phosphoratom-haltige Gruppen gebunden sind.

[0024] Erfindungsgemäß wird unter einer "im Wesentlichen wasserfreien" Phase, wie sie in der Reaktionszone vorliegt, eine Phase verstanden, die weniger als 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch, Wasser enthält.

[0025] Unter "wasserunlöslich" wird eine Wasserlöslichkeit von höchstens 1 g/l bei 20°C verstanden.

[0026] Umsetzung in "homogener" Phase bedeutet für die Zwecke der vorliegenden Erfindung, dass das eingesetzte Katalysatorsystem im Reaktionsgemisch hinreichend homogen verteilt (solubilisiert) ist, um die Hydroformylierungsreaktion zu katalysieren. Dazu ist das Katalysatorsystem entweder homogen gelöst oder kolloidal verteilt.

[0027] Vorteilhafterweise ermöglichen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatorsysteme die Hydroformylierung in homogener, im Wesentlichen wasserfreier Phase in Abwesenheit von Solubilisierungsmitteln.

[0028] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck "Alkyl" geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C₁-C₂₀-Alkyl-, bevorzugterweise C₁-C₁₂-Alkyl- und besonders bevorzugt C₁-C₈-Alkyl- und ganz besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl,

2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl, Nonyl, Decyl.

[0029] Der Ausdruck Alkyl umfasst auch substituierte Alkylgruppen. Substituierte Alkylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, NE^1E^2 , $(\text{NE}^1\text{E}^2\text{E}^3)^+$, Carboxyl, Carboxylat, $-\text{SO}_3\text{H}$ und Sulfonat auf.

[0030] Der Ausdruck Cycloalkyl umfasst unsubstituierte und substituierte Cycloalkylgruppen. Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C_5 - C_7 -Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

[0031] Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf.

[0032] Der Ausdruck Heterocycloalkyl im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst gesättigte, cycloaliphatische Gruppen mit im Allgemeinen 4 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen, in denen 1 oder 2 der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, ersetzt sind und die gegebenenfalls substituiert sein können, wobei im Falle einer Substitution, diese heterocycloaliphatischen Gruppen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus Alkyl, Aryl, COOR^a , COO^-M^+ und NE^1E^2 , bevorzugt Alkyl, tragen können. Beispielhaft für solche heterocycloaliphatischen Gruppen seien Pyrrolidinyl, Piperidinyl, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Oxazolidinyl, Morpholidinyl, Thiazolidinyl, Isothiazolidinyl, Isoxazolidinyl, Piperazinyl-, Tetrahydrothiophenyl, Tetrahydrofuranlyl, Tetrahydropyranlyl, Dioxanyl genannt.

[0033] Aryl steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xylyl, Mesityl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl und insbesondere für Phenyl oder Naphthyl.

[0034] Substituierte Arylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, Trifluormethyl, $-\text{SO}_3\text{H}$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Nitro, Cyano oder Halogen auf.

[0035] Hetaryl steht vorzugsweise für Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Indolyl, Carbazolyl, Pyridyl, Chinolyl, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl oder Pyrazinyl.

[0036] Substituierte Hetarylreste weisen vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, $-\text{SO}_3\text{H}$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl oder Halogen auf.

[0037] Die obigen Ausführungen zu Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten gelten entsprechend für Alkoxy-, Cycloalkoxy- und Aryloxyreste.

[0038] Die Reste NE^1E^2 und NE^4E^5 stehen vorzugsweise für N,N-Dimethyl, N,N-Diethyl, N,N-Dipropyl, N,N-Diisopropyl, N,N-Di-n-butyl, N,N-Di-tert.-butyl, N,N-Dicyclohexyl oder N,N-Diphenyl.

[0039] Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.

[0040] Carboxylat und Sulfonat stehen im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion bzw. einer Sulfonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallcarboxylat oder -sulfonat, eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureesterfunktion oder eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureamidfunktion. Dazu zählen z. B. die Ester mit C_1 - C_4 -Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol.

[0041] M^+ steht für ein Kationäquivalent, d. h. für ein einwertiges Kation oder den einer positiven Einfachladung entsprechenden Anteil eines mehrwertigen Kations. Vorzugsweise steht M^+ für ein Alkalimetallkation, wie z. B. Li^+ , Na^+ oder K^+ oder für ein Erdalkalimetallkation, für NH_4^+ oder eine quartäre Ammonium-Verbindung, wie sie durch Protonierung oder Quarternierung von Aminen erhältlich ist. Bevorzugt handelt es sich um Alkalimetallkationen, insbesondere um Natrium- oder Kaliumionen.

[0042] X^- steht für ein Anionäquivalent, d. h. für ein einwertiges Anion oder den einer negativen Einfachladung entsprechenden Anteil eines mehrwertigen Anions. Vorzugsweise steht X^- für ein Carbonat, Carboxylat oder Halogenid, besonders bevorzugt für Cl^- und Br^- .

[0043] Die Werte für x stehen für eine ganze Zahl von 1 bis 500, vorzugsweise für eine ganze Zahl von 3 bis 150.

[0044] Der Begriff polycyclische Verbindungen umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung im weitesten Sinne Verbindungen, die wenigstens zwei Ringe enthalten, unabhängig davon, wie diese Ringe verknüpft sind. Hierbei kann es sich um carbocyclische und/oder heterocyclische Ringe handeln. Die Ringe können über Einfach- oder Doppelbindung verknüpft ("mehrkernige Verbindungen"), durch Anellierung verbunden ("kondensierte Ringsysteme") oder überbrückt ("überbrückte Ringsysteme", "Käfigverbindungen") sein. Bevorzugte polycyclische Verbindungen sind überbrückte Ringsysteme und kondensierte Ringsysteme.

[0045] Kondensierte Ringsysteme können durch Anellierung verknüpfte (ankondensierte) aromatische, hydroaromatische und cyclische Verbindungen sein. Kondensierte Ringsysteme bestehen aus zwei, drei oder mehr als drei Ringen. Je nach der Verknüpfungsart unterscheidet man bei kondensierten Ringsystemen zwischen einer ortho-Anellierung, d. h. jeder Ring hat mit jedem Nachbarring jeweils eine Kante, bzw. zwei Atome gemeinsam, und einer peri-Anellierung, bei der ein Kohlenstoffatom mehr als zwei Ringen angehört.

[0046] Bevorzugt unter den kondensierten Ringsystemen sind ortho-kondensierte Ringsysteme.

[0047] Zu den überbrückten Ringsystemen zählen im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche, die nicht zu den mehrkernigen Ringsystemen und nicht zu den kondensierten Ringsystemen zählen und bei denen mindestens zwei Ringatome zumindest zwei verschiedenen Ringen angehören. Bei den überbrückten Ringsystemen unterscheidet man je nach Anzahl der Ringöffnungsreaktionen, die formal erforderlich sind, um zu einer offenkettigen Verbindung zu gelangen, Bi-, Tri-, Tetracyclo-Verbindungen usw., die aus zwei, drei, vier usw. Ringen bestehen. Die überbrückten Ringsysteme können gewünschtenfalls zusätzlich, je nach Größe, einen, zwei, drei oder mehr als drei ankondensierte Ringe aufweisen.

[0048] Als Komplexliganden werden polymere Liganden eingesetzt, die mehr als 10 Stickstoffatome enthalten. Sie weisen bevorzugt eine Molmasse von mehr als 1000 g/mol, besonders bevorzugt mehr als 10000 bis 10^6 g/mol auf. Bei den polymeren Stickstoff-haltigen Liganden handelt es sich im Allgemeinen um Homopolymere oder Copolymere Stickstoff-haltiger Monomereinheiten. Geeignete Beispiele sind Polyalkylenimine, insbesondere Polyethylenimine; Polyvi-

nylamine; Polymere ethylenisch ungesättigter Carbonsäureamide, wie Poly(meth)acrylamide; Polymere acyclischer oder cyclischer N-Vinylamide, wie Polyvinylformamid, Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylcaprolactam; Polymere vinyl- oder allyl-substituierter Stickstoff-haltiger Heteroaromaten, wie Polyvinylpyridin. Die Polymere können in einem Molekül unterschiedliche Stickstoffhaltige Monomere und gegebenenfalls stickstofffreie Monomere enthalten. Die Stickstoffatome können sich in der Hauptkette befinden oder in Seitengruppen vorliegen.

[0049] Die Polarität des Stickstoff-haltigen polymeren Liganden ist so gewählt, dass dieser unter den Reaktionsbedingungen im Reaktionsgemisch solubilisiert ist. Dazu können die Liganden zusätzlich zu den Phosphoratom-haltigen Gruppen zur Einstellung einer geeigneten Polarität mit weiteren Substituenten derivatisiert sein. Im Fall Aminogruppen-haltiger Polymere tragen diese z. B. an einem Teil der oder allen Aminogruppen, die keine Phosphoratom-haltigen Gruppen aufweisen, Substituenten, wie Alkyl-, Aryl-, Acyl- oder Polyoxyalkylengruppen. Die Einführung von Substituenten kann durch Derivatisierung mit geeigneten Derivatisierungsreagenzien, wie Carbonsäuren, Carbonsäurederivaten, Alkylierungsmitteln oder Alkenoxiden, durch Phosphonomethylierung, Strecker-Synthese usw. erfolgen. Die Derivatisierung kann an Stickstoffatomen oder an anderen Positionen des Polymeren erfolgen. Die Einführung funktioneller Gruppen kann durch polymeranaloge Umsetzung des Stickstoff-haltigen Polymeren oder auf der Stufe der zu Grunde liegenden Monomeren oder durch Mitverwendung geeigneter copolymerisierbarer stickstofffreier Monomere erfolgen. Sie kann vor oder nach der Einführung der Phosphoratom-haltigen Gruppen erfolgen.

[0050] Vorzugsweise wird als Ligand ein Polyamin eingesetzt, das im Wesentlichen aus Wiederholungseinheiten aufgebaut ist, die ausgewählt sind unter Einheiten der Formeln I.1 bis I.4



W'

B

Y



W'

B' B'' - Y

worin

R für gleiche oder verschiedene Gruppen steht, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, W-COOR^a, W-COO⁻M⁺, W-(SO₃)R^a, W-(SO₃)⁻M⁺, W-NE¹E², W-(NE¹E²E³)⁺X⁻, W-OR^a, W-SR^a, (CHR^bCH₂O)_xR^a, (CH₂NE¹)_xR^a, (CH₂CH₂NE¹)_xR^a, W-Halogen, W-NO₂ oder W-Acyl stehen,

worin

W für eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht,

R^a, E¹, E², E³ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^b für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M⁺ für ein Kationäquivalent steht,

X⁻ für ein Anionäquivalent steht und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 500 steht,

W' für eine C₁-C₂₀-Alkylenbrücke steht, die eine, zwei, drei oder vier Doppelbindungen aufweist und/oder durch ein, zwei oder drei nicht benachbarte, gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen und/oder ein-, zwei- oder dreifach mit Aryl und/oder Hetaryl anelliert sein kann, wobei W' auch für eine Polyoxyalkylen- oder Polyalkylenimin-Brücke mit bis zu 500 Wiederholungseinheiten stehen kann,

B für eine bindende Gruppe steht, die vorzugsweise ausgewählt ist unter -C(=O)-O-, -C(=O)-NR^c-, -O-C(=O)-O-, -O-C(=O)-NR^c-, -NR^c-C(=O)-NR^d und -O-CH₂-CHOH⁻, wobei R^c und R^d unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

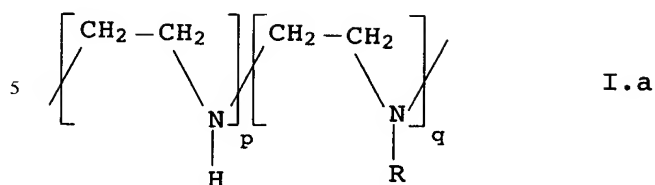
B' und B'' für komplementäre, zu elektrostatischer Wechselwirkung befähigte Gruppen stehen, und

Y für eine Phosphoratom-haltige Gruppe steht.

[0051] In den erfindungsgemäß eingesetzten Polyaminen ist die Reihenfolge der Wiederholungseinheiten beliebig. Vorzugsweise beträgt das Molverhältnis von Wiederholungseinheiten der Formel I bis IV insgesamt zu Wiederholungseinheiten der Formeln II bis IV 0,01 : 1 bis 1 : 1.

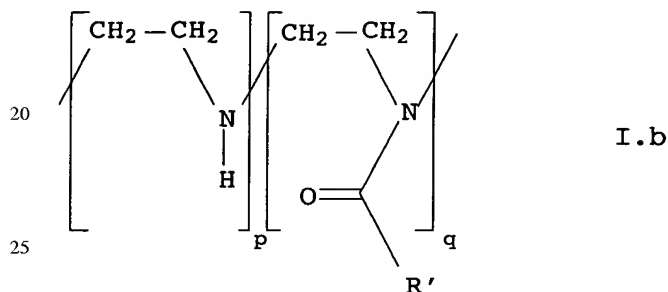
[0052] Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Phosphoratomhaltigen Liganden geht man vorzugsweise von Polyethylenimin aus, die im Wesentlichen aus Einheiten der Formel I.a oder verzweigten Isomeren davon beste-

hen,



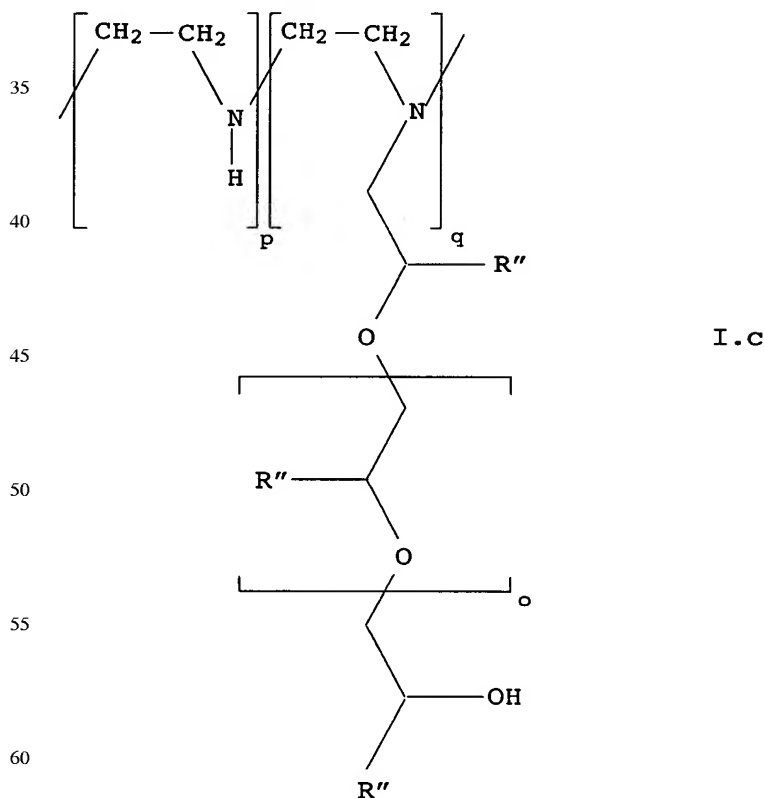
10 in der die Summe aus p + q mindestens 10 und das Verhältnis aus q/q+p 0,01 bis 1 beträgt und R gleiche oder verschiedene Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl-, aliphatische, araliphatische oder aromatische Acylreste mit bis zu 30 C-Atomen oder Hydroxyalkyl(poly)oxyalkylenreste mit bis zu 500 Alkylenoxy-Einheiten, vorzugsweise mit 2 bis 6 C-Atomen pro Alkylenoxy-Einheit, bedeuten.

15 [0053] Als Ausgangsstoffe zur Phosphor-Modifizierung kommen insbesondere Polyethylenimine, bestehend im Wesentlichen aus Einheiten der Formel I.b oder verzweigte Isomere davon in Betracht



in der der Rest R' Alkyl mit 1 bis 29 C-Atomen bedeutet, die Summe aus p und q mindestens 10 und das Verhältnis aus q/q+p 0,01 bis 1 beträgt.

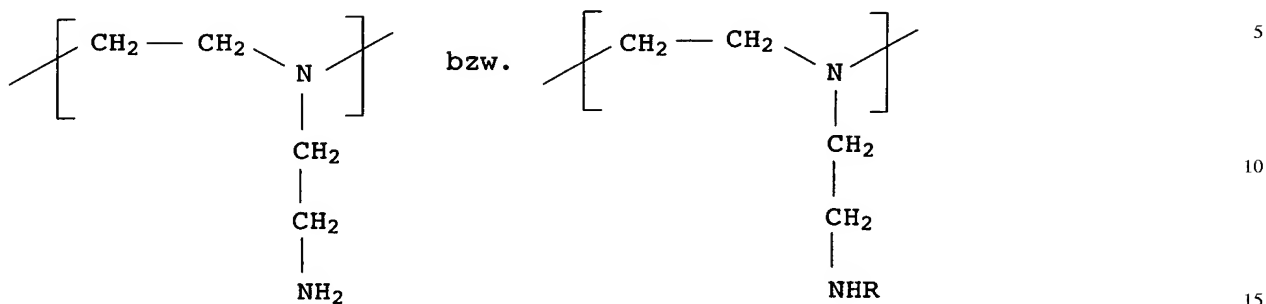
30 [0054] Weitere in Betracht kommende Liganden sind Polyethylenimine, bestehend im Wesentlichen aus Einheiten der Formel I.c oder verzweigte Isomere davon



in der R'' Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet, die Summe aus p und q mindestens 10 und das Verhältnis aus q/q+p 0,01 bis 1 beträgt und o einen Wert von 0 und 500 betragen kann. Diese Verbindungen werden als alkoxylierte Polyethylenimine bezeichnet und sind in DE 44 35 688 und DE 22 27 546 beschrieben. Auf die Angaben dieser Vorliteratur, insbesondere in Bezug auf die Herstellung der Polyamine, wird ausdrücklich Bezug genommen und deren Angaben dazu sollen als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung gelten.

[0055] Die in den obigen Formeln I.a bis I.c gezeigten Strukturen sind idealisierte Formeln für den Fall, dass die dar-

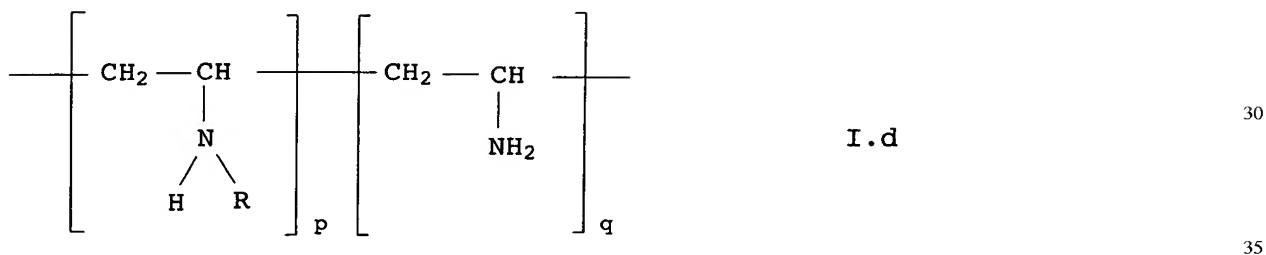
gestellten Polyethylenimine linear vorliegen. Die Wiederholungseinheiten können in beliebiger, z. B. statistischer, Abfolge vorliegen. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyethylenimin-Komplexliganden können auch teilweise verzweigt vorliegen und Strukturelemente der nachstehend gezeigten Art aufweisen:



[0056] Die verzweigten Polyethylenimine sind durch das Vorhandensein primärer und tertiärer Stickstoffatome gekennzeichnet, wobei vorzugsweise höchstens 60%, bevorzugt höchstens 40% der insgesamt vorhandenen Stickstoffatome tertiäre Stickstoffatome sind.

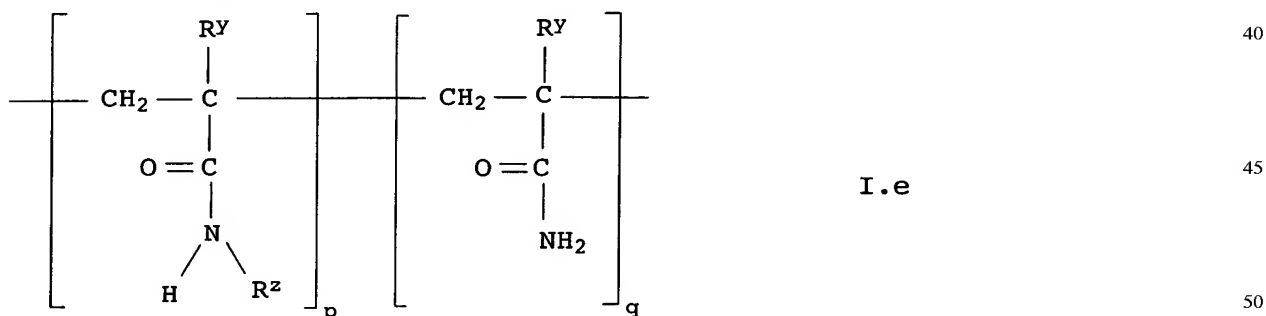
[0057] Wenn vorliegend im Zusammenhang mit Polyethylenimin von "verzweigten Isomeren" die Rede ist, so sind damit Konstitutionsisomere angesprochen, die sich von der dargestellten Struktur durch ein- oder mehrfaches Einfügen einer der in den Formeln I.a bis I.c in Klammern dargestellten Wiederholungseinheiten zwischen eine N-H-Bindung ableiten; sie sind über tertiäre Stickstoffatome verzweigt.

[0058] Weiter geeignet sind derivatisierte Polyvinylamine, im Wesentlichen enthaltend oder bestehend aus Einheiten der allgemeinen Formel I.d



in der R, p und q die bereits angegebene Bedeutung haben.

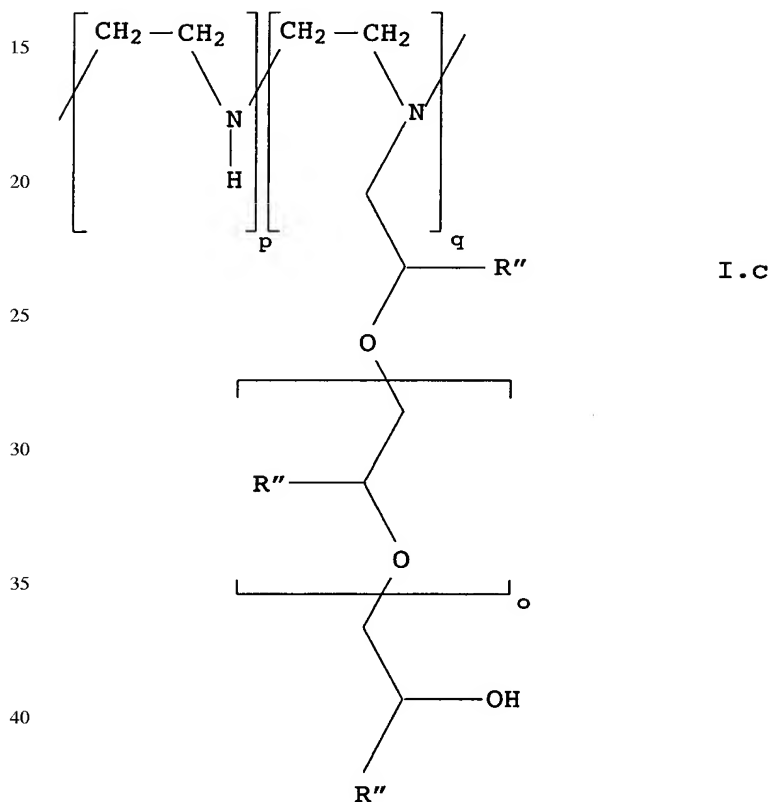
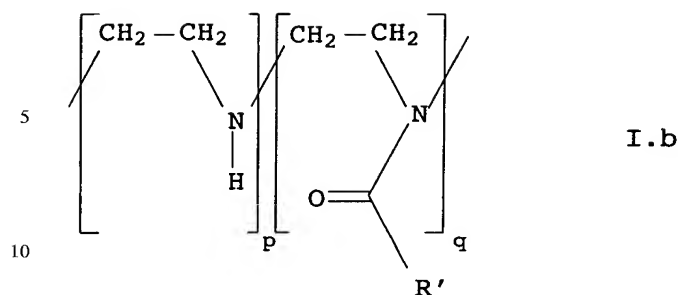
[0059] Weiter geeignet sind derivatisierte Polyacrylamide, im Wesentlichen enthaltend oder bestehend aus Einheiten der allgemeinen Formel I.e



in der R^y für Wasserstoff oder Methyl steht, R^z für gleiche oder verschiedene Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkylreste mit bis zu 30 C-Atomen steht, und p und q die bereits angegebene Bedeutung haben.

[0060] Das Molekulargewicht der erfindungsgemäß zu verwendenden derivatisierten Polyaminliganden beträgt mindestens 1000 Dalton, vorzugsweise mehr als 10000 Dalton. Hierbei handelt es sich um eine mittlere Molmasse, da bei der Herstellung der Polyamine und weiterer Umsetzung wie üblich eine breite Molekulargewichtsverteilung eintritt.

[0061] Im Besonderen kommen zur Phosphor-Modifizierung Verbindungen, bestehend im Wesentlichen aus Einheiten der Formeln I.b bzw. I.c, oder verzweigte Isomere davon in Betracht



45 bei denen die Summe aus $p + q$ mindestens 10 und das Verhältnis $q/q+p$ 0,01 bis 1 und o einen Wert bis zu 500 beträgt und R' einen Alkylrest mit 5 bis 29 C-Atomen und R'' Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

[0062] Im Einzelnen kommen z. B. in Betracht:

Umsetzungsprodukte von Homo- oder Copolymeren des Aziridins, sogenannten Polyethylenimininen (hergestellt durch Polymerisation von Aziridin), gegebenenfalls mit anderen Monomeren, wie Vinylamiden, Vinylaminen, Acrylamiden, Acrylaminen, Acrylestern, Methacrylestern und Olefinen, wie Ethen, Propen, Buten, Butadien, etc., mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 2 Millionen Dalton, mit Carbonsäuren, z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Laurinsäure, 2-Ethylhexansäure, oder natürlichen C-18-Fettsäuren, wobei der Amidierungsgrad 1 bis nahe 100%, vorzugsweise 30 bis nahe 100%, bezogen auf die amidierbaren Aminogruppen beträgt. Einzelheiten der Herstellung sind der DE-A 37 27 704 zu entnehmen.

55 [0063] Weiterhin Umsetzungsprodukte von Polyethylenimininen mit bis zu 500 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid pro Monomereinheit des Polyethylenimins, wie sie z. B. in der DE-A 44 35 688 beschrieben sind.

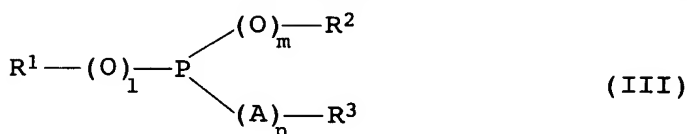
[0064] Als Phosphoratom-haltige Gruppe eignen sich prinzipiell alle, die zur Komplexbildung mit Metallen der VIII. Nebengruppe befähigt sind. Derartige Gruppen sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt. Die Phosphoratom-haltigen Gruppen der erfindungsgemäß eingesetzten polymeren Liganden sind vorzugsweise ausgewählt unter Phosphin-, Phosphinit-, Phosphit-, Phosphol-, Phosphoramidit-, phosphacyclischen und phosphoraromatischen Gruppen, deren Oxidations- und/oder Umlagerungsprodukten sowie Phosphanoxidgruppen.

[0065] Geeignete Phosphoratom-haltige Gruppen leiten sich ab von den in der WO 95/30680 beschriebenen zweizähligen Phosphinliganden mit Xanthengrundgerüsten, den in der EP-A-0 213 639 beschriebenen Bisphosphiten, den in der WO 97/33854 beschriebenen Phosphitliganden mit 2,2'-Dihydroxyl-1,1'-binaphthylenbrücken, den in der DE-A-199 13 352 beschriebenen Phosphinamiditen, den in der DE-A-198 27 232 beschriebenen Phosphiniten, den in der DE-A-14 60 26 beschriebenen Xanthen-verbrückten Liganden und den in der PCT/EP 01/07219 beschriebenen Phosphacyclohexanen. Auf die Offenbarung der genannten Dokumente wird in vollem Umfang Bezug genommen.

[0066] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die verschiedenen Phosphoratom-haltigen Gruppen durch die

Anbindung an das Polymergerüst die ihnen innewohnenden Eigenschaften, z. B. zur Ausbildung von Katalysatoren, mit denen bei der Hydroformylierung ein möglichst hoher Anteil von α -Aldehyden bzw. -Alkoholen erzielt werden kann, eine hohe Regioselektivität bei der Hydroformylierung interner linearer Olefine zugunsten terminaler Produktaldehyde, etc. in der Regel nicht verlieren. Durch geeignete Auswahl der Phosphoratom-haltigen Gruppen gelangt man somit zu Katalysatorsystemen mit gewünschtem Eigenschaftsprofil, die sich leicht von den eingesetzten Ausgangs- und Endprodukten abtrennen lassen.

[0067] Vorzugsweise ist die Phosphoratom-haltige Gruppe ausgewählt unter Gruppen der allgemeinen Formel III



worin

l, m und n unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen,

A für O oder NR^e steht, wobei R^e für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht,

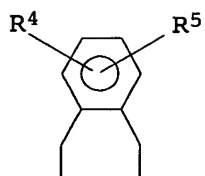
R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

wobei zwei der Reste R¹ bis R³ zusammen mit dem Phosphoratom und, falls vorhanden, dem/den Heteroatom(en), an die sie gebunden sind, für einen 3- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen können, oder wobei einer, zwei oder drei der Reste R¹ bis R³ auch für eine polycyclische Verbindung stehen können, und/ oder wobei einer der Reste R¹, R² oder R³ auch für eine zweiwertige verbrückende Gruppe D stehen kann, die zwei gleiche oder verschiedene Gruppen der Formel III kovalent miteinander verbindet, mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R¹, R² oder R³ oder, falls vorhanden, der Heterocyclus oder die polycyclische Verbindung, denen sie angehören, an das Polymergerüst gebunden sind.

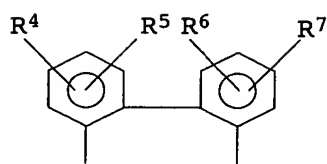
[0068] Bei den Phosphoratom-haltigen Gruppen kann es sich in Abhängigkeit von der Anzahl der enthaltenen Phosphoratom- und einzählige oder mehrzählige (Chelatgruppen) Gruppen handeln.

[0069] Bevorzugte zweizählige Phosphoratom-haltige Gruppen weisen zwei gleiche oder verschiedene Gruppen der allgemeinen Formel III auf, die durch eine zweiwertige verbrückende Gruppe D kovalent miteinander verbunden sind. Vorzugsweise steht die verbrückende Gruppe D für eine C₁-C₁₀-Alkylengruppe, die eine, zwei, drei oder vier Doppelbindungen und/oder einen, zwei, drei oder vier Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano, Carboxyl, Carboxylat, Cycloalkyl und Aryl, aufweisen kann, wobei der Arylsubstituent zusätzlich einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl oder Cyano, tragen kann, und/oder die Alkylengruppe D durch ein-, zwei- oder drei nicht benachbarte, gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen sein kann, und/oder die Alkylengruppe D ein-, zwei- oder dreifach mit Aryl und/oder Hetaryl anelliert sein kann, wobei die anellierten Aryl- und Hetarylgruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxycarbonyl oder NE¹E², tragen können, wobei E¹ und E² gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

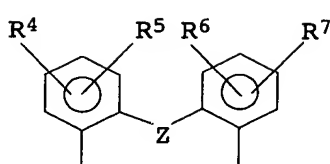
[0070] Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten polymeren Liganden wenigstens eine zweizählige Phosphoratom-haltige Gruppe auf, bei der zwei Reste der allgemeinen Formel III durch eine verbrückende Gruppe D verbunden sind, die ausgewählt ist unter Gruppen der Formeln IV.1 bis IV.6



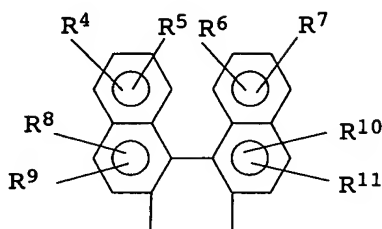
(IV.1)



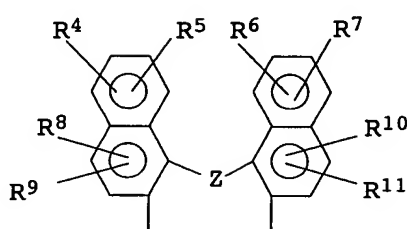
(IV.2)



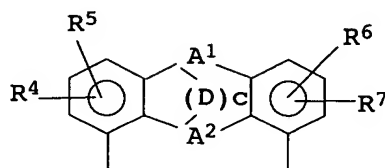
(IV.3)



(IV.4)



(IV.5)



(IV.6)

worin

$R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}$ und R^{11} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkylen- NE^4E^5 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, worin E^4 und E^5 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten, Z für O, S, NR^{12} oder $SiR^{12}R^{13}$ steht, wobei R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

oder Z für eine C_1 - C_3 -Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- oder Hetaryl-Substituenten aufweisen kann,

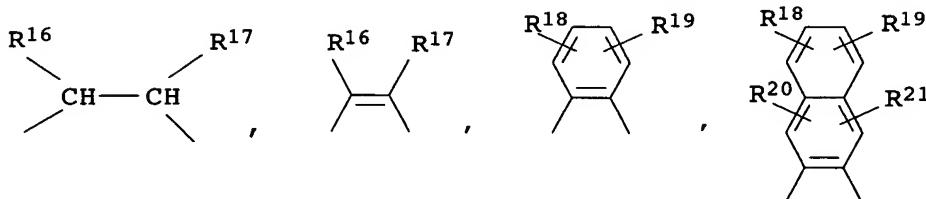
oder Z für eine C_2 - C_3 -Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR^{12} oder $SiR^{12}R^{13}$ unterbrochen ist,

A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S, $SiR^{12}R^{13}$, NR^{12} oder $CR^{14}R^{15}$ stehen, wobei

R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die Gruppe R^{14} gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^{14} oder die Gruppe R^{15} gemeinsam mit einer weiteren

Gruppe R^{15} eine intramolekulare Brückengruppe E bilden,

E eine zweibindige Brückengruppe, ausgewählt aus den Gruppen



ist, in denen

R^{16} und R^{17} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C_3 - C_4 -Alkylenbrücke verbunden sind,

R^{18}, R^{19}, R^{20} und R^{21} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, $COOH$, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkylen- $NE^4E^5E^6X^-$ Acyl oder Nitro stehen, wobei X^- für ein Anionäquivalent steht, und

c 0 oder 1 ist.

[0071] Nach einer ersten bevorzugten Ausführungsform ist die Phosphoratom-haltige Gruppe ausgewählt unter Phosphinen der allgemeinen Formel III, worin

l, m und n für 0 stehen, und

R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei wenigstens einer der Reste R^1, R^2 oder R^3 an das Polymergerüst gebunden ist.

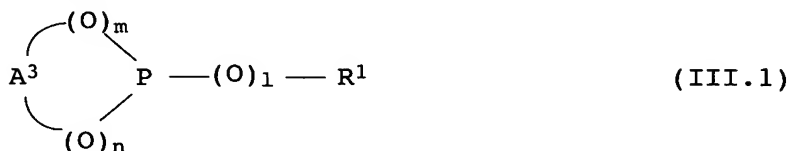
[0072] Vorzugsweise sind die Reste R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt unter Phenylresten, die unsub-

stituiert sind oder einen, zwei oder drei Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkyl, COOR^a, COO⁻M⁺, SO₃R^a, SO₃M⁺, NE¹E², Alkyl-NE¹E², NE¹E²E³+X⁻, Alkyl-NE¹E²E³+X⁻, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Trifluormethyl stehen, worin R^a, E¹, E² und E³ jeweils gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, M⁺ für ein Kationäquivalent steht und X⁻ für ein Anionäquivalent steht. Besonders bevorzugt weist wenigstens einer der Phenylreste einen Substituenten der Formel COOR^a, COO⁻M⁺, SO₃R^a, SO₃M⁺, NE¹E², Alkyl-NE¹E², NE¹E²E³+X⁻ oder Alkyl-NE¹E²E³+X⁻ auf, über den die Anbindung an das Polymergerüst erfolgt.

[0073] Wenn die Phenylreste substituiert sind, dann vorzugsweise in 1-, 1,3-, 2,4-, 1,5- und 1,3,5-Position zum Phosphoratom.

[0074] Bevorzugte Phosphine der allgemeinen Formel III sind Triphenylphosphin-mono-, -di- und -trisulfonat sowie Triphenylphosphinmono-, -di- und -tricarboxylat.

[0075] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Phosphoratom-haltige Gruppe ausgewählt unter Gruppen der allgemeinen Formel III.1



worin

l, m und n unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen,

R¹ für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht,

A³ zusammen mit dem Phosphoratom und dem/den Sauerstoffatom(en), an die es gebunden ist, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclen steht, der gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert ist, wobei die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵, Alkyl-NE⁴E⁵, Nitro, Cyano, Carboxyl und Carboxylat, tragen können und/oder A³ einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, gegebenenfalls substituiertem Cycloalkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl, aufweisen kann und/oder A³ durch 1, 2 oder 3 gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen sein kann,

mit der Maßgabe, dass einer der Reste R¹ oder A³ an das Polymergerüst gebunden ist.

[0076] Der Rest A³ steht vorzugsweise für eine C₂-C₆-Alkylenbrücke, die ein-, oder zweifach mit Aryl anelliert ist und/oder die einen Substituenten, der ausgewählt ist unter Alkyl, gegebenenfalls substituiertem Cycloalkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl, aufweisen kann und/oder die durch ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom unterbrochen sein kann.

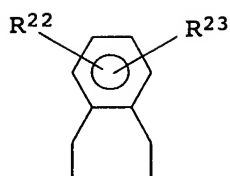
[0077] Bei den anellierten Arylen der Reste A³ handelt es sich bevorzugt um Benzol oder Naphthalin. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵, Alkyl-NE⁴E⁵, Trifluormethyl, Nitro, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthaline sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring jeweils 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf. Bei den Substituenten der anellierten Aryle steht Alkyl vorzugsweise für C₁-C₄-Alkyl und insbesondere für Methyl, Isopropyl und tert.-Butyl. Alkoxy steht dabei vorzugsweise für C₁-C₄-Alkoxy und insbesondere für Methoxy. Alkoxy-carbonyl steht vorzugsweise für C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl. Halogen steht dabei insbesondere für Fluor und Chlor.

[0078] Wenn die C₂-C₆-Alkylenbrücke des Restes A³ durch 1, 2 oder 3, gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen ist, so sind diese vorzugsweise ausgewählt unter O, S oder NR^h, wobei R^h für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht. Vorzugsweise ist die C₂-C₆-Alkylenbrücke des Restes A³ durch ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom unterbrochen.

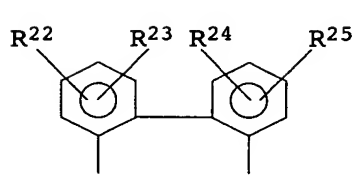
[0079] Wenn die C₂-C₆-Alkylenbrücke des Restes A³ substituiert ist, so weist sie vorzugsweise 1, 2 oder 3, insbesondere 1 Substituenten auf, der/die ausgewählt ist/sind unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl, wobei der Arylsubstituent 1, 2 oder 3 der für Aryl genannten Substituenten tragen kann. Vorzugsweise weist die Alkylenbrücke A³ einen Substituenten auf, der ausgewählt ist unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, Phenyl, p-(C₁-C₄-Alkyl)phenyl, bevorzugt p-Methylphenyl, p-(C₁-C₄-Alkoxy)phenyl, bevorzugt p-Methoxyphenyl, p-Halogenphenyl, bevorzugt p-Chlorphenyl und p-Trifluormethylphenyl.

[0080] Vorzugsweise steht der Rest A³ für eine C₃-C₆-Alkylenbrücke, die wie zuvor beschrieben anelliert und/oder substituiert und/oder durch gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen ist. Insbesondere steht der Rest A³ für eine C₃-C₆-Alkylenbrücke, die ein- oder zweifach mit Phenyl und/oder Naphthyl anelliert ist, wobei die Phenyl- oder Naphthylgruppen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor genannten Substituenten tragen können.

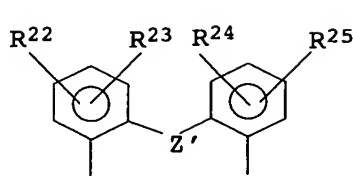
[0081] Vorzugsweise steht der Rest A³ zusammen mit dem Phosphoratom und dem/den Sauerstoffatom(en), an die er gebunden ist, für einen 5-bis 8-gliedrigen Heterocyclen, wobei A³ für einen Rest steht, der ausgewählt ist unter den Resten der Formeln V.1 bis V.5,



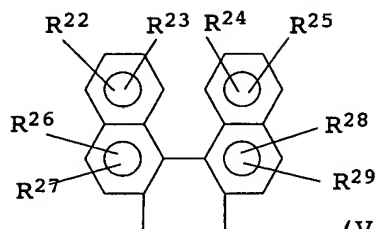
(V.1)



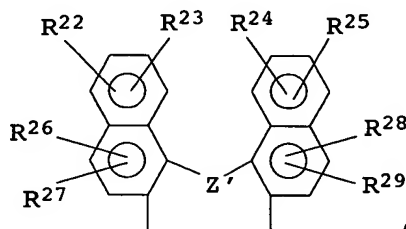
(V.2)



(V.3)



(V.4)



(V.5)

worin

Z' für O, S oder NRⁱ steht, wobei Rⁱ für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

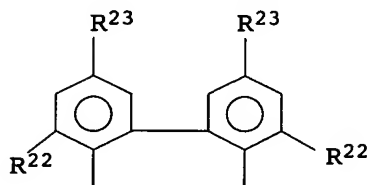
oder Z' für eine C₁-C₃-Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsubstituenten aufweisen kann, wobei der Arylsubstituent einen, zwei oder drei der für Aryl genannten Substituenten tragen kann,

oder Z' für eine C₂- bis C₃-Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NRⁱ unterbrochen ist,

R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸ und R²⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵, Alkyl-NE⁴E⁵, Trifluormethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen.

[0082] Vorzugsweise steht A³ für einen Rest der Formel V.1, worin R²² und R²³ für Wasserstoff stehen.

[0083] Vorzugsweise steht A³ für einen Rest der Formel V.2a



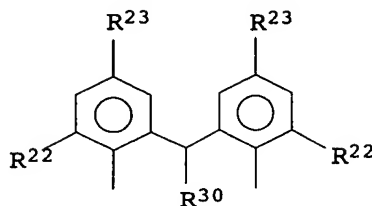
(V.2a)

worin

R²² für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵, Alkyl-NE⁴E⁵, vorzugsweise Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, insbesondere Methyl, Methoxy, Isopropyl oder tert.-Butyl, steht,

R²³ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl, Isopropyl oder tert.-Butyl, C₁-C₄-Alkoxy, bevorzugt Methoxy, Fluor, Chlor oder Trifluormethyl, steht. R²³ kann auch für SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵ oder Alkyl-NE⁴E⁵ stehen.

[0084] Vorzugsweise steht A³ für einen Rest der Formel V.3a



(V.3a)

worin

R²² und R²³ die zuvor bei der Formel V.2a angegebenen Bedeutungen besitzen,

R³⁰ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl, Phenyl, p-(C₁-C₄-Alkoxy)phenyl, bevorzugt p-Methoxyphenyl, p-Fluorphenyl, p-Chlorphenyl oder p-(Trifluormethyl)phenyl steht.

[0085] Vorzugsweise steht A³ für einen Rest der Formel V.4, worin R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸ und R²⁹ für Wasserstoff stehen.

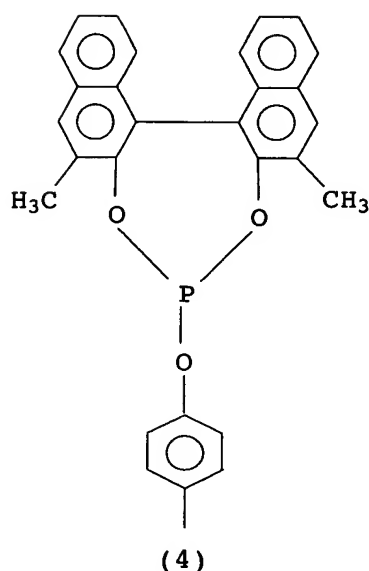
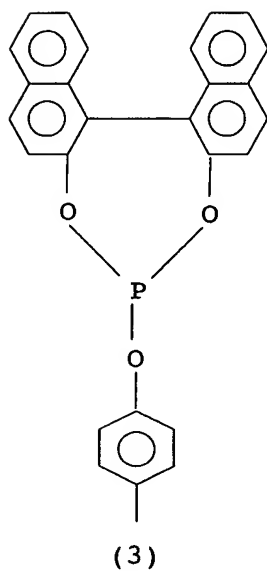
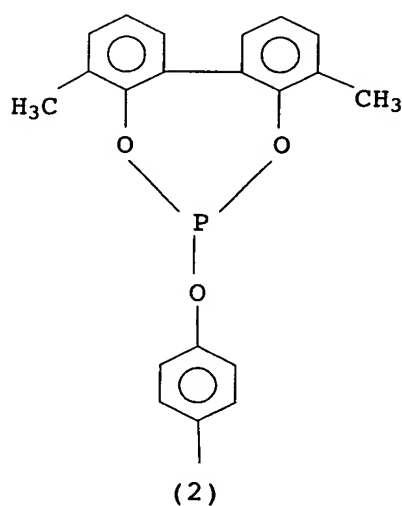
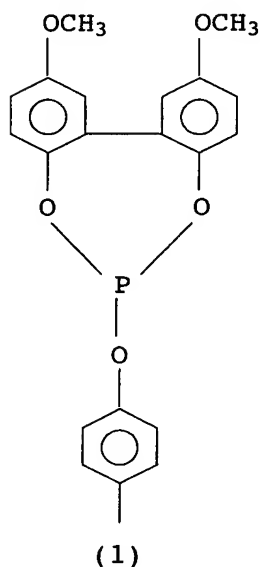
[0086] Vorzugsweise steht A³ für einen Rest der Formel V.4, worin R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁷ und R²⁹ für Wasserstoff stehen und die Reste R²⁶ und R²⁸ unabhängig voneinander für Alkoxy-carbonyl, bevorzugt Methoxy-, Ethoxy-, n-Propyloxy- oder Isopropoxy-carbonyl, stehen. Insbesondere stehen die Reste R²⁶ und R²⁸ in ortho-Position zum Phosphoratom bzw. Sauerstoffatom.

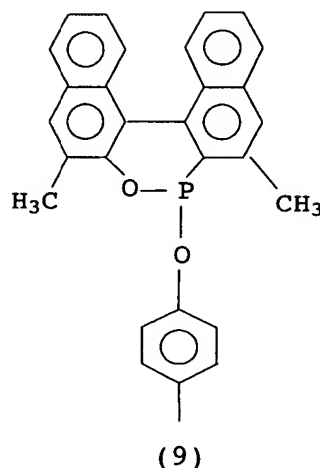
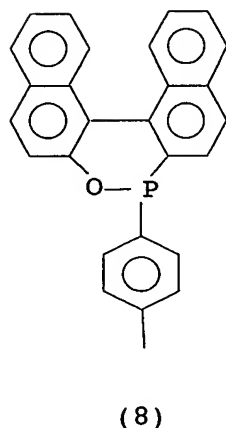
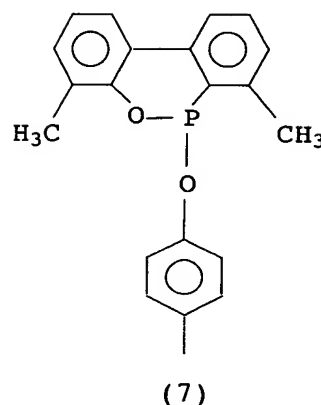
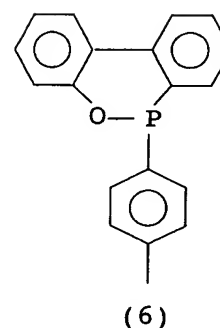
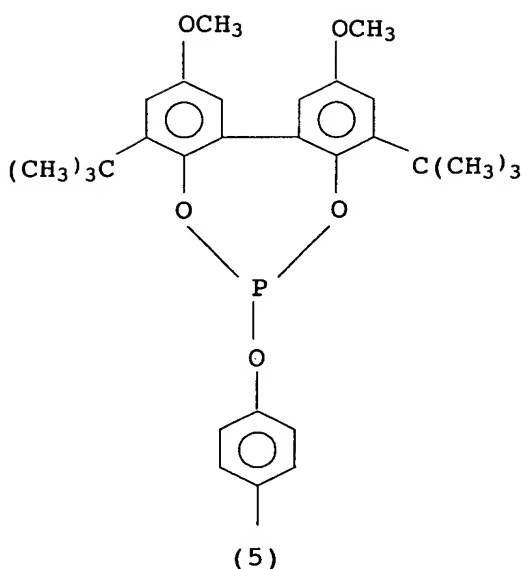
[0087] Vorzugsweise steht A³ für einen Rest der Formel V.5, worin R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸ und R²⁹ für Wasserstoff stehen und Z' für CR³⁰ steht, wobei R³⁰ die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzt.

[0088] Vorzugsweise steht A^3 für einen Rest der Formel V.5, worin R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{27} und R^{28} für Wasserstoff stehen, Z' für CR^h steht und die Reste R^{26} und R^{28} unabhängig voneinander für Alkoxy-carbonyl, bevorzugt Methoxy-, Ethoxy-, n-Propyloxy- oder Isopropoxy-carbonyl, stehen. Insbesondere stehen die Reste R^{26} und R^{28} in ortho-Position zum Phosphoratom bzw. Sauerstoffatom.

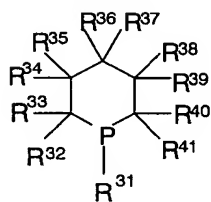
[0089] Besonders bevorzugt steht in der Formel III.1 der Rest R^1 für gegebenenfalls substituiertes Aryl. Vorzugsweise ist die Phosphoratom-haltige Gruppe der Formel III.1 über den Rest R^1 an das Polymergerüst gebunden. Insbesondere steht R^1 für Phenylen, speziell 1,4-Phenylen. Zur Bindung an das Polymergerüst weist der Rest R^1 (bei R^1 = Phenylen vorzugsweise in der 4-Position) bevorzugt einen Substituenten der Formel $COOR^a$, COO^-M^+ , SO_3R^a , SO_3M^+ , NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , $NE^1E^2E^3X^-$ oder Alkyl- $NE^1E^2E^3X^-$ auf, worin R^a , E^1 , E^2 und E^3 die zuvor angegebenen Bedeutungen aufweisen.

[0090] Zur Veranschaulichung werden im Folgenden einige bevorzugte Phosphoratom-haltige Gruppen der Formel III.1 aufgelistet:





[0091] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Phosphoratom-haltige Gruppe ausgewählt unter 3- bis 12-gliedrigen Phosphacyclen. Dazu zählen beispielsweise Phosphacyclohexane der allgemeinen Formel III.2



worin

R^{31} für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $W''COO-M^+$, $W''SO_3-M^+$, $W''PO_3^{2-}M^+_2$, $W''NR'_3^+X^-$, $W''OR'$, $W''NR'_2$, $W''COOR'$, $W''SR'$, $W''(CHR'CH_2O)_xR'$, $W''(CH_2NR')_xR'$, $W''(CH_2CH_2NR')_xR'$, $W''((CH_2)_4O)_xR'$ oder $W''COR'$ steht,
 R^{32} bis R^{41} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl, $W''COO-M^+$, $W''SO_3-M^+$, $W''PO_3^{2-}M^+_2$, $W''NR'_3^+X^-$, $W''OR'$, $W''NR'_2$, $W''COOR'$, $W''SR'$, $W''(CHR'CH_2O)_xR'$, $W''(CH_2NR')_xR'$, $W''(CH_2CH_2NR')_xR'$, $W''((CH_2)_4O)_xR'$,
 W'' Halogen, $W''NO_2$, $W''COR'$ oder $W''CN$ stehen,
 W'' für Einfachbindungen oder Brücken mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen, die Bestandteil einer cyclischen oder aromatischen Gruppe sein können und durch Heteroatome unterbrochen sein können,
 R' für Wasserstoff, C_{1-20} -Alkyl, Carbonylalkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

M^+ für ein Kationäquivalent steht,

X^- für ein Anionäquivalent steht,

x für eine Zahl von 1 bis 500 steht,

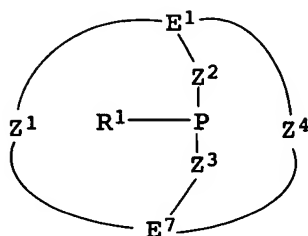
mit der Maßgabe, dass einer der Reste R^{31} bis R^{41} an das Polymergerüst gebunden ist.

[0092] Vorzugsweise erfolgt die Anbindung an das Polymergerüst über einen Substituenten der Formel $COOR^a$, COO^-M^+ , SO_3R^a , SO_3M^+ , NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , $NE^1E^2E^{3+}X^-$ oder Alkylen- $NE^1E^2E^{3+}X^-$, worin R^a , E^1 , E^2 und E^3 die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0093] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Phosphoratom-haltige Verbindung ausgewählt unter Verbindungen, die ein überbrücktes Ringsystem mit zwei, drei oder vier gegebenenfalls substituierten Ringen aufweisen, die durch ein, zwei oder drei gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen sein können und/oder die eine, zwei oder drei Doppelbindungen aufweisen können und/oder wobei die das überbrückende Ringsystem bildenden Ringe zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert sein können. Bei den anellierten Ringen handelt es sich vorzugsweise um 3- bis 8-gliedrige, insbesondere 5- oder 6-gliedrige Ringe. Anellierte Heterocyclen weisen 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter O, N und S auf. Bevorzugt handelt es sich bei den anellierten Ringen um Aryl, insbesondere um Benzol.

[0094] Wenn die polycyclische Verbindung substituiert ist, so weist einer oder weisen mehrere der das überbrückende Ringsystem bildenden Ringe je einen, zwei oder drei Substituenten auf, die vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl, welche ihrerseits gegebenenfalls einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^a$, COO^-M^+ , SO_3R^a , SO_3M^+ , NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , $(NE^1E^2E^3)^+X^-$, Alkylen- $(NE^1E^2E^3)^+X^-$, OR^a , SR^a , $(CHR^bCH_2O)_xR^a$, $(CH_2N(E^1))_xR^a$, $(CH_2CH_2N(E^1))_xR^a$, Halogen, Trifluormethyl, Pentafluorphenyl, Nitro, Acyl oder Cyano aufweisen können. Dabei weisen R^a , R^b , E^1 , E^2 , E^3 , M^+ , X^- und x die zuvor angegebenen Bedeutungen auf.

[0095] Ganz besonders bevorzugt sind die Phosphoratom-haltigen Gruppen ausgewählt unter Gruppen der Formel III.3



worin

R^1 die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzt,

E^1 und E^2 unabhängig voneinander für N, SiR^w oder CR^w steht,

wobei

R^w für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $WCOOR^a$, $WCOO^-M^+$, $W(SO_3)R^a$, $W(SO_3)M^+$, $WPO_3(R^a)(R^1)$, $W(PO_3)^{2-}(M^+)_2$, WNE^1E^2 , $W(NE^1E^2E^3)^+X^-$, WOR^a , WSR^a , $(CHR^bCH_2O)_xR^a$, $(CH_2NE^1)_xR^a$, $(CH_2CH_2NE^1)_xR^a$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano steht, wobei R^a , R^b , R^1 , E^1 , E^2 , E^3 , x, M^+ , X^- die zuvor genannten Bedeutungen besitzen,

Z^1 , Z^2 , Z^3 und Z^4 unabhängig voneinander für eine Einfachbindung, ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom, das ausgewählt ist unter S, Si, N und O, oder eine C_1 - C_{20} -Alkylenkette stehen, wobei die Alkylenkette gegebenenfalls mit Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl, die gegebenenfalls einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^k$, COO^-M^+ , SO_3R^k , $SO_3^-M^+$, NE^4E^5 , Alkylen- NE^4E^5 , $(NE^4E^5E^6)^+X^-$, Alkylen- $(NE^4E^5E^6)^+X^-$, OR^k , SR^k , $(CHR^1CH_2O)_yR^k$, $(CH_2N(E^4))_yR^k$, $(CH_2CH_2N(E^4))_yR^k$, Halogen, Trifluormethyl, Pentafluorphenyl, Nitro, Acyl oder Cyano aufweisen können, substituiert ist, und/oder die Alkylenkette eine, zwei, drei oder vier Doppelbindungen aufweisen kann und/oder durch ein, zwei oder drei nicht benachbarte, gegebenenfalls substituierte Heteroatome, ausgewählt unter Si, N, O und S unterbrochen sein kann und/oder ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert sein kann,

worin

R^k , E^4 , E^5 und E^6 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

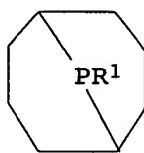
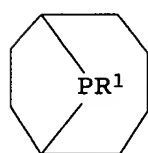
R^1 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kationäquivalent steht,

X^- für ein Anionäquivalent steht und

y für eine ganze Zahl von 1 bis 500 steht.

[0096] Vorzugsweise ist die Phosphor-haltige Gruppe ausgewählt unter polycyclischen Verbindungen der Formeln



worin

R^1 für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht, welches an das Polymergerüst gebunden ist.

[0097] Vorzugsweise trägt R^1 einen Substituenten der Formel $COOR^a$, $COO-M^+$, SO_3R^a , SO_3M^+ , NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , $NE^1E^2E^3+X^-$ oder Alkylen- $NE^1E^2E^3+X^-$, worin R^a , E^1 , E^2 und E^3 die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen, über den die Anbindung an das Polymergerüst erfolgt.

[0098] Die Anbindung der Phosphoratom-haltigen Gruppen an das Polymergerüst kann über Einheiten der Formeln - $W'-B-$ oder - $W'-B'B''-Y$ erfolgen, worin

W' für eine C_1-C_{20} -Alkylenbrücke steht, die eine, zwei, drei oder vier Doppelbindungen aufweist und/oder durch ein, zwei oder drei nicht benachbarte, gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen und/oder ein-, zwei- oder dreifach mit Aryl und/oder Hetaryl anelliert sein kann, wobei W' auch für eine Polyoxyalkylen- oder Polyalkylenimin-Brücke mit bis zu 500 Wiederholungseinheiten stehen kann,

B für eine bindende Gruppe steht, die ausgewählt ist unter $-C(=O)-O-$, $-C(=O)-NR^c-$, $-O-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-NR^c-$, $-NR^c-C(=O)-NR^d$ und $-O-CH_2-CHOH-$,

B' und B'' für komplementäre, zu elektrostatischer Wechselwirkung befähigte Gruppen stehen.

[0099] Vorzugsweise steht W' für eine C_1-C_{10} -Alkylenbrücke, die durch bis zu 10 nicht benachbarte, gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen sein kann. Wenn die Alkylenbrücke W' durch gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen ist, so sind diese bevorzugt ausgewählt unter O, S oder NR^{42} , wobei R^{42} für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht. Besonders bevorzugt steht W' für eine C_1-C_8 -Alkylenbrücke, die durch bis zu 4 nicht benachbarte, gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen sein kann. Dazu zählen beispielsweise die Gruppen $-(CH_2)-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-$ etc.

[0100] Geeignete bindende Gruppen B sind erhältlich durch Reaktionen geeigneter komplementärer funktioneller Gruppen, beispielsweise in einer Additions- oder Kondensationsreaktion.

[0101] Als "komplementäre funktionelle Gruppen" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Paar von funktionellen Gruppen verstanden, die unter Ausbildung einer kovalenten Bindung miteinander reagieren können. "Komplementäre Verbindungen" sind Paare von Verbindungen, die zueinander komplementäre funktionelle Gruppen aufweisen.

[0102] Bevorzugte zur Ausbildung der Gruppe B befähigte komplementäre funktionelle Gruppen sind ausgewählt unter den komplementären funktionellen Gruppen der nachfolgenden Übersicht.

Übersicht

Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen

Komponente a)	Komponente b)
Epoxy	-OH -COOH, -SH, -NHR, -NR ₂
Carbonsäureanhydrid	-OH, -SH -NH ₂
Carbonsäureester	-OH, -SH, -NH ₂
-OH	-NCO, -CR ₂ Hal Epoxy Carbonsäureanhydrid, -ester, -COOH
-COOH	Epoxy -SH, -OH
-NH ₂	Carbonsäureanhydrid, -COOH, -CH ₂ Hal
-SH	Carbonsäureanhydrid, -ester, -COOH, -SH

Hal = Chlor, Brom

R = Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl

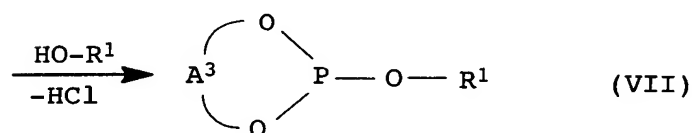
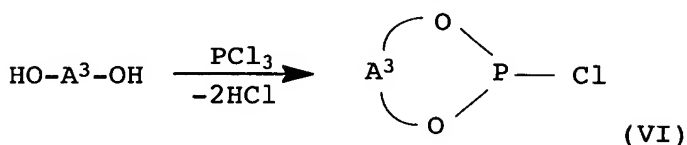
[0103] Geeignete komplementäre, zu elektrostatischer Wechselwirkung befähigte Gruppen B' und B'' sind ausgewählt unter den funktionellen Gruppen der nachfolgenden Übersicht.

Komponente a)	Komponente b)
-COOH	-NR ^α R ^β
-SO ₃ H	-NR ^α R ^β

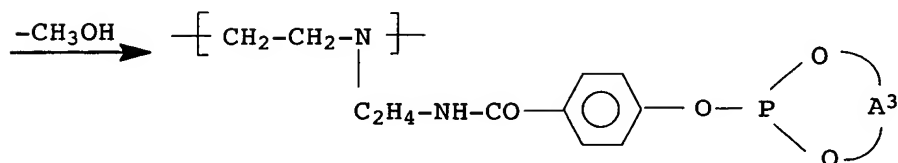
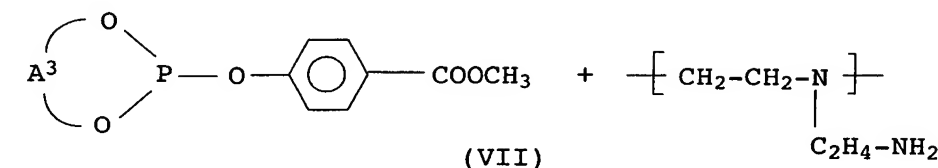
R^α, R^β = H, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl

[0104] Unter den Bedingungen der Hydroformylierung können geeignete, zu elektrostatischer Wechselwirkung befähigte Gruppen in kovalent gebundene Gruppen übergehen. Dies gilt beispielsweise für die Aminsalze von Carbonsäuren und Sulfonsäuren, die die entsprechenden Carbonsäureamide bzw. Sulfonamide ausbilden können.

[0105] Zur Veranschaulichung der Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten polymeren Liganden wird im Folgenden die Synthese eines Phosphitliganden der allgemeinen Formel III.1 und dessen Anbindung an ein Polyamin beschrieben. Dazu kann man ein Diol der allgemeinen Formel HO-A³-OH, worin A³ die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzt, zunächst mit einem Phosphortrihalogenid, bevorzugt PCl₃, zu einer Verbindung der Formel VI und diese dann mit einer Hydroxylgruppen-haltigen Verbindung der Formel HO-R¹, worin R¹ die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzt, gemäß folgendem Schema zu einer Verbindung der Formel VII umsetzen.



[0106] Geeignete Dirole der Formel HO-A³-OH sind z. B. Biphenyl-2,2'-diol und Binaphthyl-2,2'-diol. Weitere geeignete Dirole werden in der US 5,312,996, Spalte 19 genannt, auf die hier Bezug genommen wird. Geeignete Verbindungen der Formel HO-R¹ sind beispielsweise Hydroxyaromaten und Heteroaromaten, speziell Phenole, die zusätzlich einen zur Ausbildung einer kovalenten Bindung oder einer elektrostatischen Wechselwirkung befähigten Substituenten aufweisen. Dazu zählen beispielsweise 4-Hydroxy-benzoesäure, 4-Hydroxybenzolsulfonsäure und deren Alkylester. Die weitere Synthese wird exemplarisch in folgendem Schema anhand von 4-Hydroxy-benzoesäuremethylester veranschaulicht.



[0107] Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren ein polymerer Ligand mit einem Molverhältnis von Stickstoffatomen zu Phosphoratomen in einem Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1, besonders bevorzugt 1 : 5 bis 5 : 1, eingesetzt.

[0108] Vorzugsweise liegt das molare Verhältnis von Stickstoffatomen des polymeren Liganden zu Metallatomen der VIII. Nebengruppe in einem Bereich von 1 : 1 bis 1000 : 1, besonders bevorzugt 10 : 1 bis 500 : 1.

[0109] Vorzugsweise beträgt das molare Verhältnis von Phosphoratomen des polymeren Liganden zu Metallatomen der VIII. Nebengruppe 1 : 1 bis 500 : 1, besonders bevorzugt 10 : 1 bis 300 : 1.

[0110] Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Metall der VIII. Nebengruppe in der Reaktionszone 1 bis 500 ppm, besonders bevorzugt 5 bis 250 ppm.

[0111] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Katalysator, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem polymeren Liganden, wie zuvor definiert. Die Katalysatoren können zusätzlich wenigstens einen weiteren Liganden ausgewählt unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten

und Heteroaromaten, Ethern sowie nicht polymergebundenen Phosphoratom-haltigen Liganden, wie PF_3 , Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit und Phosphitliganden aufweisen.

[0112] Vorzugsweise ist das Metall der VIII. Nebengruppe ausgewählt unter Cobalt, Ruthenium, Iridium, Rhodium, Nickel oder Palladium.

[0113] Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $\text{H}_g\text{Z}_d(\text{CO})_e\text{G}_f$ gebildet, worin Z für ein Metall der VIII. Nebengruppe, G für einen Phosphor-haltigen Liganden und d, e, f, g für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden G, stehen. Vorzugsweise stehen e und f unabhängig voneinander mindestens für einen Wert von 1, wie z. B. 1, 2 oder 3. Die Summe aus e und f steht bevorzugt für einen Wert von 2 bis 5. Dabei können die Komplexe des Metalls Z mit den erfindungsgemäßen Liganden G gewünschtenfalls zusätzlich noch mindestens einen weiteren, nicht erfindungsgemäßen Liganden, wie zuvor beschrieben, enthalten. Derlei Komplexe des Metalls Z mit erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Liganden bilden sich z. B. in einer Gleichgewichtsreaktion nach Zusatz eines nicht erfindungsgemäßen Liganden zu einem Komplex der allgemeinen Formel $\text{H}_g\text{Z}_a(\text{CO})_e\text{G}_f$.

[0114] Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ, in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor, hergestellt. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Katalysatoren jedoch auch separat hergestellt und nach üblichen Verfahren isoliert werden. Zur in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann man wenigstens einen polymeren Liganden, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, gewünschtenfalls einen oder mehrere weitere zusätzliche, nicht erfindungsgemäße Liganden und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen umsetzen.

[0115] Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Trisammonium-hexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodumbiscarbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc. Vorzugsweise werden Rhodumbiscarbonylacetylacetonat oder Rhodiumacetat eingesetzt.

[0116] Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder KRuO_4 oder Komplexverbindungen, wie z. B. $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. Auch können die Metallocarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$, im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

[0117] Geeignete Kobaltverbindungen sind beispielsweise Kobalt(II)chlorid, Kobalt(II)sulfat, Kobalt(II)carbonat, Kobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Kobaltcarboxylate, wie Kobaltacetat, Kobaltethylhexanoat, Kobalnaphthenoat, sowie der Kobalt-Caprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Kobalts wie Dikobaltoctacarbonyl, Tetrakobaltdodecacarbonyl und Hexakobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

[0118] Die genannten und weitere geeignete Verbindungen des Kobalts, Rhodiums, Rutheniums und Iridiums sind bekannt, kommerziell erhältlich oder ihre Herstellung ist in der Literatur hinreichend beschrieben oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.

[0119] Geeignete Aktivierungsmittel sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie z. B. BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , und Lewis-Basen.

[0120] Als Lösungsmittel werden vorzugsweise die Aldehyde eingesetzt, die bei der Hydroformylierung der jeweiligen Olefine entstehen, sowie deren höher siedende Folgereaktionsprodukte, z. B. die Produkte der Aldolkondensation. Ebenfalls geeignete Lösungsmittel sind Aromaten, wie Toluol und Xylole, Kohlenwasserstoffe oder Gemische von Kohlenwasserstoffen, auch zum Verdünnen der oben genannten Aldehyde und der Folgeprodukte der Aldehyde. Weitere Lösungsmittel sind Ester aliphatischer Carbonsäuren mit Alkanolen, beispielsweise Essigester oder Texanol®, Ether wie tert.-Butylmethylether und Tetrahydrofuran. Bei ausreichend hydrophilisierten Liganden können auch Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon etc., eingesetzt werden. Ferner können als Lösungsmittel auch sogenannte "Ionische Flüssigkeiten" verwendet werden. Hierbei handelt es sich um flüssige Salze, beispielsweise um N,N'-Di-alkylimidazoliumsalze wie die N-Butyl-N'-methylimidazoliumsalze, Tetraalkylammoniumsalze wie die Tetran-butylammoniumsalze, N-Alkylpyridiniumsalze wie die n-Butylpyridiniumsalze, Tetraalkylphosphoniumsalze wie die Trishexyl(tetradecyl)phosphoniumsalze, z. B. die Tetrafluoroborate, Acetate, Tetrachloroaluminate, Hexafluorophosphate, Chloride und Tosylate.

[0121] Die Hydroformylierungsreaktion kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

[0122] Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben.

[0123] Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann.

[0124] Die Zusammensetzung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5 : 95 bis 70 : 30, bevorzugt etwa 40 : 60 bis 60 : 40. Insbesondere bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Bereich von etwa 1 : 1 eingesetzt.

[0125] Die Temperatur bei der Hydroformylierungsreaktion liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 220°C, bevorzugt etwa 50 bis 180°C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reaktionsgases bei der

gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 5 bis 600 bar, insbesondere 10 bis 300 bar. Der Reaktionsdruck kann in Abhängigkeit von der Aktivität des eingesetzten erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysators variiert werden. Im Allgemeinen erlauben die erfindungsgemäßen Katalysatoren auf Basis von Phosphor-haltigen Verbindungen eine Umsetzung in einem Bereich niedriger Drücke, wie etwa im Bereich von 1 bis 100 bar.

[0126] Als Substrate für das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren kommen prinzipiell alle Verbindungen in betracht, welche eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten. Dazu zählen Olefine, wie α -Olefine, interne geradkettige Olefine oder interne verzweigte Olefine mit beliebiger Anzahl an C-Atomen, insbesondere jedoch solche mit 2 bis 14 C-Atomen und solche mit internen und internen verzweigten Doppelbindungen. Beispielhaft werden folgende Olefine genannt: Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, α -C₅₋₂₀-Olefine, 2-Buten, lineare interne C₅₋₂₀-Olefine und Isobuten.

[0127] Geeignete verzweigte, interne Olefine sind vorzugsweise C₄₋₂₀-Olefine, wie 2-Methyl-2-Buten, 2-Methyl-2-Penten, 3-Methyl-2-Penten, verzweigte, interne Hepten-Gemische, verzweigte, interne Octen-Gemische, verzweigte, interne Nonen-Gemische, verzweigte, interne Decen-Gemische, verzweigte, interne Undecen-Gemische, verzweigte, interne Dodecen-Gemische etc.

[0128] Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin C₅₋₈-Cycloalkene, wie Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten und deren Derivate, wie z. B. deren C₁₋₂₀-Alkylderivate mit 1 bis 5 Alkylsubstituenten. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin Vinylaromaten, wie Styrol, α -Methylstyrol, 4-Isobutylstyrol etc.

[0129] Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin ethylenisch ungesättigtes Polypropen und Polyisobuten.

[0130] Auch funktionelle Gruppen werden toleriert. Beispielhaft werden folgende Olefine genannt: 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 3-Pentensäureester, 4-Pentensäureester, Acrylsäureester, Vinylglycoldiacetat und Butendioldiacetat. Ebenfalls geeignete Substrate sind Di- und Polyene mit isolierten oder konjugierten Doppelbindungen. Beispielhaft werden folgende Olefine genannt: 1,3-Butadien, 1,5-Hexadien, Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien, 1,5,9-Cyclooctatrien, Butadien homo- und copolymere.

[0131] Bevorzugt ist die zur Hydroformylierung eingesetzte ungesättigte Verbindung ausgewählt unter internen linearen Olefinen und Olefingemischen, die wenigstens ein internes lineares Olefin enthalten. Geeignete lineare (geradkettige) interne Olefine sind vorzugsweise C₄₋₂₀-Olefine, wie 2-Buten, 2-Penten, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Hepten, 3-Hepten, 2-Octen, 3-Octen, 4-Octen etc. und Mischungen davon.

[0132] Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren ein großtechnisch zugängliches Olefingemisch eingesetzt, das insbesondere wenigstens ein internes lineares Olefin enthält. Dazu zählen z. B. die durch gezielte Ethen-Oligomerisierung in Gegenwart von Alkylaluminiumkatalysatoren erhaltenen Ziegler-Olefine. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um unverzweigte Olefine mit endständiger Doppelbindung und gerader Kohlenstoffatomanzahl. Dazu zählen weiterhin die durch Ethen-Oligomerisierung in Gegenwart verschiedener Katalysatorsysteme erhaltenen Olefine, z. B. die in Gegenwart von Alkylaluminiumchlorid/Titantetrachlorid-Katalysatoren erhaltenen, überwiegend linearen α -Olefine und die in Gegenwart von Nickel-Phosphinkomplex-Katalysatoren nach dem Shell Higher Olefin Process (SHOP) erhaltenen α -Olefine. Geeignete technisch zugängliche Olefingemische werden weiterhin bei der Paraffin-Dehydrierung entsprechender Erdölfraktionen, z. B. der sog. Petroleum- oder Dieselölfraktionen, erhalten. Zur Überführung von Paraffinen, vorwiegend von n-Paraffinen in Olefine, werden im Wesentlichen drei Verfahren eingesetzt:

- thermisches Cracken (Steamcracken),
- katalytisches Dehydrieren und
- chemisches Dehydrieren durch Chlorieren und Dehydrochlorieren.

[0133] Dabei führt das thermische Cracken überwiegend zu α -Olefinen, während die anderen Varianten Olefingemische ergeben, die im Allgemeinen auch größere Anteile an Olefinen mit innenständiger Doppelbindung aufweisen. Geeignete Olefingemische sind weiterhin die bei Metathese- bzw. Telomerisationsreaktionen erhaltenen Olefine. Dazu zählen z. B. die Olefine aus dem Phillips-Triolefin-Prozess, einem modifizierten SHOP-Prozess aus Ethylen-Oligomerisierung, Doppelbindungs-Isomerisierung und anschließender Metathese (Ethenolyse).

[0134] Geeignete in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren einsetzbare technische Olefingemische sind weiterhin ausgewählt unter Dibutenen, Tributenen, Tetrabutenen, Dipropenen, Tripropenen, Tetrapropenen, Mischungen von Butenisomeren, insbesondere Raffinat II, Dihexenen, Dimeren und Oligomeren aus dem Dimersol®-Prozess von IFP, Octolprozess® von Hüls, Polygasprozess etc.

[0135] Bevorzugt sind auch 1-Buten-haltige Kohlenwasserstoffgemische wie Raffinat II. Geeignete 1-Buten-haltige Kohlenwasserstoffgemische können einen Anteil an gesättigten Kohlenwasserstoffen aufweisen. Vorteilhaft sind Gemische mit einem geringen Anteil an hochsiedenden Komponenten.

[0136] Die Umsetzung kann in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Geeignet sind beispielsweise solche, welche aus der Gruppe von Ethern, überkritischem CO₂, Fluorkohlenwasserstoffen oder Alkylaromaten, wie Toluol und Xylol, ausgewählt sind. Das Lösungsmittel kann aber auch ein polares Lösungsmittel sein. Geeignet sind beispielsweise solche, welche aus der Gruppe von Alkoholen, Dimethylacetamid, Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon ausgewählt sind. Ebenso ist es möglich, die Umsetzung in Gegenwart eines hochsiedenden Kondensationsprodukts, z. B. eines oligomeren Aldehyds, insbesondere in Gegenwart eines Oligomeren des herzustellenden Aldehyds, durchzuführen, der hier auch als Lösungsmittel fungiert.

[0137] Da die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren außer ihrer Hydroformylierungsaktivität häufig auch eine gewisse Aktivität in der Hydrierung von Aldehyden besitzen, können neben den Aldehyden auch die den Aldehyden entsprechenden Alkohole als Wertprodukte entstehen.

[0138] Vorteilhafterweise lassen sich die erfindungsgemäß eingesetzten und erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme

auf Basis nicht wasserlöslicher polymerer Liganden besonders einfach vom Reaktionsaustrag der Hydroformylierung abtrennen und aufarbeiten. Dabei kann auf einen Phasentransfer, der in der Regel mit Metallverlusten und/oder der Bildung katalytisch inaktiver Nebenprodukte verbunden ist, verzichtet werden. Geeignete Verfahren zur Abtrennung des Katalysatorsystems vom Reaktionsaustrag sind beispielsweise Destillation, Ultrafiltration, Extraktion, Fällung etc.

- 5 **[0139]** In einer ersten bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Aufarbeitung des Reaktionsgemischs zunächst durch destillative Abtrennung der Hydroformylierungsprodukte und anschließender Aufarbeitung des Destillationsrückstands (Sumpfs).

[0140] Der Austrag der Hydroformylierungsstufe wird vor seiner destillativen Aufarbeitung zweckmäßigerweise entspannt. Dabei wird nicht umgesetztes Synthesegas freigesetzt, das in der Hydroformylierung zurückgeführt werden kann. Entsprechendes gilt für das bei der Entspannung in die Gasphase übergegangene, nicht umgesetzte Olefin, das, gegebenenfalls nach destillativer Abtrennung darin enthaltener inerte Kohlenwasserstoffe, ebenfalls in die Hydroformylierung zurückgeführt werden kann.

[0141] Die Destillation des entspannten Hydroformylierungsaustrages wird im Allgemeinen bei Drücken von 0,1 bis 1000 mbar absolut, vorzugsweise bei 1 bis 500 mbar und besonders bevorzugt von 10 bis 400 mbar durchgeführt.

- 15 **[0142]** Die Temperatur und der Druck, die in der Destillation eingestellt werden müssen, sind abhängig von der Art des Hydroformylierungsprodukts und der verwendeten Destillationsapparatur. Für das erfindungsgemäße Verfahren können im Allgemeinen beliebige Destillationsapparaturen verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Apparate eingesetzt, die niedrige Investitionskosten verursachen und, speziell für höhere Olefine, eine möglichst niedrige Destillationstemperatur erlauben, wie Dünnschichtverdampfer, Wischblattverdampfer oder Fallfilmverdampfer, da mit höherer Temperatur 20 die gebildeten Aldehyde im Reaktionsaustrag Folgereaktionen wie Aldolkondensationen eingehen können. Da diese Destillation im Wesentlichen der Abtrennung der Hydroformylierungsprodukte Aldehyd und Alkohol und gegebenenfalls noch vorhandener Leichtsieder, wie nicht umgesetztem Olefin und Inerten, von hochsiedenden Kondensationsprodukten der Aldehyde, sogenannten Hochsiedern, und dem Katalysator und überschüssigem Liganden dient, kann es zweckmäßig sein, die abgetrennten Hydroformylierungsprodukte und gegebenenfalls Olefine und Inerte, einer weiteren destillativen 25 Reinigung, die auf herkömmliche Weise durchgeführt werden kann, zu unterziehen. Somit soll insbesondere eine Aufpegelung noch enthaltener Hochsieder vermieden werden.

[0143] Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Möglichkeit der Rückführung des Komplexkatalysators und des überschüssigen Liganden aus dem Destillationsrückstand des Reaktionsgemischs. Dabei kann entweder

- 30 a) der Destillationssumpf, der den Katalysator und gegebenenfalls überschüssigen Ligand enthält, insgesamt zurückgeführt werden, oder
b) der Katalysator und überschüssiger Ligand mit einem Lösungsmittel, in dem der Katalysator und der überschüssige Ligand unlöslich oder nahezu unlöslich sind, ausgefällt und nur das Fällungsprodukt zurückgeführt werden, oder
35 c) die im Destillationssumpf enthaltenen Hochsieder mittels Wasserdampfdestillation vom Katalysator und überschüssigem Liganden abgetrennt werden und nur der nach der Wasserdampfdestillation erhaltene Katalysator und überschüssige Liganden enthaltene Destillationssumpf in die Hydroformylierungsreaktion zurückgeführt werden, oder
d) der Katalysator und überschüssiger Ligand durch Ultrafiltration des Destillationssumpfs gewonnen und das Retentat zurückgeführt werden, oder
40 e) der Katalysator und überschüssiger Ligand durch Extraktion des Destillationssumpfs gewonnen werden,

[0144] Beispielsweise zur Vermeidung einer Anreicherung von Hochsiedern im Kreislauf ist eine Kombination wenigstens zweier der Methoden a) bis e) möglich.

- 45 **[0145]** Alternativ kann zwecks Vermeidung einer Aufpegelung von Hochsiedern im Reaktionsgemisch der Hydroformylierung auch ein Teil des Destillationssumpfs aus dem Verfahren von Zeit zu Zeit ausgeschleust werden und der weiteren Aufarbeitung zur Rückgewinnung des Übergangsmetalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems und gewünschtenfalls des verwendeten Liganden zurückgeführt werden. Bei einer solchen Vorgehensweise sollte eine der ausgeschleusten Menge an Übergangsmetall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems und Ligand entsprechende Menge 50 dieser Verbindung durch Zufuhr dieser Verbindungen in die Hydroformylierungsreaktion ergänzt werden.

Methode a)

- 55 **[0146]** Die erfindungsgemäß eingesetzten Liganden haben vorteilhafterweise einen so hohen Siedepunkt, dass bei der Destillation des Reaktionsaustrags der gesamte Ligand-Übergangsmetall-Komplex und der gesamte oder zumindest der größte Teil nicht zur Komplexbildung benötigte Ligand im Sumpf der Destillation verbleiben und der Sumpf aus dieser Destillation zusammen mit frischem Olefin in die Reaktion zurückgeführt werden kann.

- [0147]** Dieses Verfahren führt überraschenderweise zu ausgezeichneten Ergebnissen bei der Hydroformylierung mit destillativer Aufarbeitung des Reaktionsaustrags, da die zu verwendenden Liganden sehr gute Stabilisatoren für den thermolabilen Katalysator sind und selbst eine hohe thermische Stabilität aufweisen. Verluste des Liganden und der Übergangsmetallkomponente des Katalysators können weitgehend vermieden werden, selbst wenn eine sehr kostengünstige Destillation mit einer niedrigen Zahl von theoretischen Böden wie z. B. Dünnschichtverdampfer oder Fallfilmverdampfer eingesetzt wird.

- 65 **[0148]** Da bei dieser Variante des Verfahrens sämtliche hochsiedende Nebenprodukte wieder in die Reaktion gelangen, tritt eine gewisse Aufpegelung der Hochsieder ein und es kann erforderlich sein, kontinuierlich oder absatzweise eine Ausschleusung von Hochsiedern vorzunehmen. Dies kann z. B. dadurch geschehen, dass man nach den unten näher beschriebenen Varianten b) oder c) zumindest zeitweise eine Abtrennung des Katalysatorkomplexes und des überschüssigen Liganden aus dem Destillationssumpf vornimmt und den überwiegend Hochsieder enthaltenden Rest ausschleust.

Methode b)

[0149] Vorteilhaft für diese Methode der Fällung des Katalysatorkomplexes und des überschüssigen Liganden ist ein Lösungsmittel, das mit den organischen Bestandteilen des Destillationssumpfs des Reaktionsaustrags in einem weiten Bereich mischbar ist, in dem jedoch der Katalysatorkomplex und der Ligand unlöslich oder nahezu unlöslich sind, so dass es möglich wird, durch Wahl der Art und Menge des Lösungsmittels den Katalysatorkomplex und den Liganden auszufällen, die nach Abtrennung durch Dekantation oder Filtration in die Hydroformylierung zurückgeführt werden können.

[0150] Als Lösungsmittel kommt eine große Zahl von polaren Lösungsmittel, die vor allem Hydroxy-, Carbonyl-, Carbonsäureamid- oder Ether-Gruppen aufweisen, also Alkohole, Ketone, Amide oder Ether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser in Betracht.

[0151] Die Art und Menge des anzuwendenden Lösungsmittels kann der Fachmann durch wenige Handversuche im Einzelnen ermitteln. Im Allgemeinen wird die Menge des Lösungsmittels möglichst niedrig gehalten, damit der Wiedergewinnungsaufwand möglichst gering ist. Demgemäß wird in der Regel, bezogen auf das Volumen des Destillationssumpfes, die 1- bis 50-fache, vorzugsweise die 3- bis 15-fache Menge benötigt.

Methode c)

[0152] Eine weitere Methode zur Ausschleusung von hochsiedenden Kondensationsprodukten der Aldehyde besteht darin, diese aus dem Sumpf der Destillation mittels Wasserdampfdestillation abzutrennen. Die Wasserdampfdestillation des Destillationssumpfs kann diskontinuierlich, also absatzweise, oder kontinuierlich erfolgen, wobei die Wasserdampfdestillation in der Destillationsapparatur selbst oder einer separaten Vorrichtung zur Wasserdampfdestillation vorgenommen werden kann. Beispielsweise kann bei der diskontinuierlichen Ausgestaltung des Verfahrens der Destillationssumpf vor seiner Rückführung in die Hydroformylierung durch Durchleiten von Wasserdampf ganz oder teilweise von hochsiedenden Kondensationsprodukten befreit werden, oder der Destillationssumpf kann je nach Hochsiederanfall von Zeit zu Zeit in einer separaten Apparatur einer Wasserdampfdestillation unterzogen werden.

[0153] Die kontinuierliche Ausgestaltung der Methode kann z. B. so erfolgen, dass der Destillationssumpf oder ein Teil des Destillationssumpfs vor seiner Rückführung in die Hydroformylierung kontinuierlich einer Wasserdampfdestillationsapparatur zugeführt und darin ganz oder teilweise von Hochsiedern befreit wird. Ebenso ist es möglich, die destillative Aufarbeitung des Hydroformylierungsaustrags von vornherein kontinuierlich in Gegenwart von Wasserdampf zu betreiben, um gleichzeitig mit dem Aldehyd und dem Alkohol auch die Hochsieder vom Katalysator und dem überschüssigen Liganden abzutrennen. Es versteht sich von selbst, dass bei einer solchen Vorgehensweise in einer nachfolgenden Fraktionier- und Destillationseinrichtung die Wertprodukte von Hochsiedern und gegebenenfalls von Wasser geschieden werden müssen.

[0154] Die Wasserdampfdestillation erfolgt im Allgemeinen auf herkömmliche Weise durch Einleiten von Wasserdampf in den Hochsieder enthaltenden Destillationssumpf und nachfolgende Kondensation des Wasserdampfdestillats. Vorteilhaft wird dabei der Wasserdampf so durch den Destillationssumpf geleitet, dass er nicht im Destillationssumpf kondensiert. Dies kann durch Wahl der Druck- und/oder Temperaturbedingungen, unter denen die Wasserdampfdestillation durchgeführt wird, bewirkt werden. Dabei kann sowohl verminderter Druck angewendet werden oder bei Verwendung überhitzten Wasserdampfes auch erhöhter Druck. Im Allgemeinen wird die Wasserdampfdestillation bei einer Temperatur von 80 bis 200°C und bei einem Druck von 1 mbar bis 10 bar, vorzugsweise von 5 mbar bis 5 bar, vorgenommen. Dabei wird der Wasserdampf bezüglich der im Sumpf enthaltenen hochsiedenden Kondensationsprodukte der Aldehyde (Hochsieder) im Allgemeinen in einem Gewichtsverhältnis Wasserdampf : Hochsieder von 10 : 1 bis 1 : 10 durch den Destillationssumpf geleitet. Nach Beendigung der Wasserdampfdestillation kann der so ganz oder teilweise von Hochsiedern befreite Katalysator und überschüssigen Ligand enthaltende Destillationssumpf in die Hydroformylierung zurückgeführt werden.

[0155] Wie bereits vorstehend erwähnt, kann es zweckmäßig sein, die Methoden a) und b) bzw. a) und c) zu kombinieren.

Methode d)

[0156] Infolge des Unterschieds der Molekulargewichte der Katalysatorkomplexe und überschüssigen Liganden einerseits und der im Destillationssumpf verbleibenden Hochsieder andererseits ist es auch möglich, Katalysatorkomplexe und Liganden durch Ultrafiltration von den Hochsiedern abzutrennen. Dazu beträgt das mittlere Molekulargewicht des Liganden bevorzugt mehr als 1000 Dalton, besonders bevorzugt mehr als 2000 Dalton.

[0157] Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden. Ausgestaltungen derartiger Verfahren sind in der WO 99/36382 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

[0158] Nach einer geeigneten kontinuierlichen Arbeitsweise werden die Edukte in Anwesenheit vom Katalysator und Liganden in einem Reaktor umgesetzt. Der Reaktorausstrag wird in einer Destillationsapparatur in einen Destillatstrom, der die Oxoprodukte enthält, und in einen Rückstand getrennt. Der katalysatorhaltige Rückstand wird kontinuierlich einer Membranfiltration zugeleitet. Dabei wird der Rückstand, der Hochsieder (oder ein Gemisch Hochsieder, Edukte und Oxoprodukte), Katalysator und Liganden enthält, aufgearbeitet. Die Hochsieder (und gegebenenfalls Edukte und Oxoprodukte) permeieren durch die Membran. Der an Hochsieder (und gegebenenfalls an Edukten und Oxoprodukten) angereicherte und an Katalysator und Liganden angereicherte Retentatstrom wird in die Hydroformylierung zurückgeführt.

[0159] Nach einer geeigneten diskontinuierlichen Fahrweise werden die Edukte in Anwesenheit vom Katalysator und Liganden in einem Reaktor umgesetzt. Am Ende der Reaktion wird der Reaktorausstrag in einer Destillationsapparatur in einen Destillatstrom, der die Oxoprodukte enthält, und in einen Rückstandstrom getrennt. Dieser katalysatorhaltige Rückstand aus der Destillation wird in einer Membranfiltration aufgearbeitet. Der an Hochsieder (und gegebenenfalls an

Edukten und Oxoprodukten) abgereicherte und an Katalysator und Liganden angereicherte Destillationsrückstand wird am Ende der Ultrafiltration in den Reaktor für die nächste Charge der Hydroformylierung zurückgeführt.

[0160] Die Ultrafiltration kann einstufig oder mehrstufig (vorzugsweise zweistufig) betrieben werden. In jeder Stufe wird die Feedlösung z. B. mittels einer Druckpumpe auf Filtrationsdruck gebracht; die Überströmung, d. h. Benetzung, der Membran kann dann durch Rückführung eines Teils des Retentatstroms in einer zweiten Pumpe sichergestellt werden. Um einen nennenswerten Deckschichtaufbau aus dem Katalysator auf der Membranoberfläche zu vermeiden (Konzentrationspolarisation), der zu einer Abnahme des Permeatflusses führen kann, wird zwischen Membran und der katalysatorhaltigen Lösung vorzugsweise eine Relativgeschwindigkeit im Bereich von 0,1 bis 10 m/s eingehalten. Weitere geeignete Maßnahmen zur Vermeidung eines Deckschichtaufbaus sind z. B. mechanische Bewegung der Membran oder der Einsatz von Rühraggregaten zwischen den Membranen. In der mehrstufigen Variante wird der Permeatstrom einer Stufe der nachgeschalteten Stufe zugeleitet und der Retentatstrom dieser nachgeschalteten Stufe der vorherigen Stufe zugeleitet. Durch diese Aufarbeitung des Permeats ist eine bessere Rückhaltung des Katalysators und des Liganden erreichbar.

[0161] Im Fall einer mehrstufigen Ultrafiltration können die verschiedenen Stufen mit der gleichen oder mit unterschiedlichen Membranen ausgerüstet sein.

[0162] Die optimalen transmembranen Drücke zwischen Retentat und Permeat liegen im Wesentlichen abhängig von Durchmesser der Membranporen und der mechanischen Stabilität der Membran bei der Betriebstemperatur und liegen je nach Membranart zwischen 0,5 bis 100 bar, vorzugsweise 10 bis 60 bar und bei einer Temperatur bis 200°C. Höhere transmembrane Drücke und höhere Temperaturen führen zu höheren Permeatflüssen. Die Überströmungsgeschwindigkeit in dem Modul beträgt in der Regel 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 m/s. Die Katalysatorkonzentration in der Feedlösung zur Membran beträgt vorzugsweise 5 bis 2000 ppm.

[0163] Für die Ultrafiltration kommen alle Membranen in Betracht, die im Reaktionssystem stabil sind. Die Trenngrenze der Membranen beträgt etwa 500 bis 20000 Dalton. Die Trennschichten können aus organischen Polymeren, Keramik, Metall oder Kohlenstoff bestehen und müssen in dem Reaktionsmedium und bei der Prozessstemperatur stabil sein. Aus mechanischen Gründen sind die Trennschichten in der Regel auf einer ein- oder mehrschichtigen porösen Unterstruktur aus dem gleichen oder auch mehreren unterschiedlichen Materialien wie die Trennschicht aufgebracht. Beispiele sind:

Trennschicht	Unterstruktur (größer als Trennschicht)
Metall	Metall
Keramik	Metall, Keramik oder Kohlenstoff
Polymer	Polymer, Metall, Keramik oder Keramik auf Metall
Kohlenstoff	Kohlenstoff, Metall oder Keramik
Keramik: z. B. α -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiO ₂ , SiC, gemischte keramische Werkstoffe	
Polymer: z. B. PTFE, PVDF, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyetheretherketon	

[0164] Die Membranen können in Flach-, Rohr-, Multikanalelement-, Kapillar- oder Wickelgeometrie eingesetzt werden, für die entsprechende Druckgehäuse, die eine Trennung zwischen Retentat (katalysatorhaltig) und dem Permeat (katalysatorfreies Filtrat) erlauben, verfügbar sind.

[0165] In den folgenden Tabellen sind Beispiele von solchen Membranen zusammengestellt.

Bezeichnung	Material	Trenngrenze	Hersteller
MPF-U20-S	Polysulfon	20000 Dalton	Membran Products Kiryat Weizmar
K00X1040	TiO ₂ auf Al ₂ O ₃ -TiO ₂	15000 Dalton	Tech-Sep
	TiO ₂	500 bis 10000 Dalton	Inocermic Ge- sellschaft für Innovative Kera- mik mbH

	TiO ₂	5000 Dalton	Société des Céramiques Tech- niques
	TiO ₂ auf Edel- stahl		Graver Chemical Company

Hersteller	Membran	Trenngrenze (kD) Porendurchmesser (nm)
Atech innovations GmbH	UF/TiO ₂ auf α -Al ₂ O ₃	20 kD
Rhodia/Orelis	NF/ZrO ₂ auf Keramik	1 kD
	UF/ZrO ₂ oder TiO ₂ auf Keramik	15, 50, 150 kD
	UF/ZrO ₂ auf Kohlenstoff	15, 50, 150 kD
USF Filtration & Sepa- ration	NF/TiO ₂ auf Keramik	1-5 kD
	UF/ZrO ₂ auf Keramik	20 nm
Graver Technologies	UF/Keramik auf Stahl	20 kD
Inocermic GmbH	UF/ZrO ₂ auf Keramik	3 nm
	UF/TiO ₂ auf Keramik	5 nm
	NF/TiO ₂ auf Keramik	0,9 nm/0,5 kD
Osmonics/Desal	UF/PVDF	10 kD
NADIR Filtrations GmbH	UF/Polyethersulfon	5-150 kD

Methode e)

[0166] Als weitere Variante kann auch zunächst eine destillative Abtrennung der Aldehyde/Alkohole durchgeführt werden, worauf der Katalysator-haltige Sumpf mit einem polaren Extraktionsmittel wie z. B. Wasser behandelt wird. Dabei tritt der Katalysator in die polare Phase über, während Hochsieder in der organischen Phase verbleiben. Vorzugsweise werden nach dieser Variante Katalysatoren mit Liganden, die sich in eine wasserlösliche Form überführen lassen, eingesetzt. Durch eine Reextraktion kann der Katalysator zurückgewonnen werden oder direkt als solches zurückgeführt werden. Alternativ kann der Katalysator durch ein unpolares Lösungsmittel extrahiert werden, worauf die Hochsieder abgetrennt werden. Methode e) ist nur für Katalysatorsysteme vorteilhaft, die einen Phasentransfer im Wesentlichen ohne Metallverluste oder Deaktivierung durchlaufen.

[0167] Alternativ zu einem destillativen Aufarbeitungsverfahren kann auch die Aufarbeitung des Reaktionsaustrags durch Extraktion erfolgen. Dazu wird dem Reaktionsaustrag je nach Art des eingesetzten Katalysators ein polares oder unpolares Lösungsmittel zugesetzt, das mit dem Reaktionsaustrag oder mit wenigstens einem der gegebenenfalls im Reaktionsaustrag enthaltenen Lösungsmittel im Wesentlichen unmischar ist. Gewünschtenfalls kann dem Reaktionsaustrag zur Extraktion auch ein zweiphasiges Gemisch aus wenigstens einem polaren und wenigstens einem unpolaren Lösungsmittel zugesetzt werden. Nach Phasentrennung in einem geeigneten Apparat erhält man eine Phase, welche die Hydroformylierungsprodukte und höhersiedende Kondensationsprodukte enthält, und eine Phase, welche den Katalysator enthält. Polymere Liganden mit unpolaren Resten werden vorteilhaft mit einem unpolaren Lösungsmittel durch Phasentrennung entfernt. Besonders geeignet sind Liganden mit lipophilen Resten. Auf diese Weise kann man ein "Leaching" des Katalysators zumindest weitestgehend unterbinden.

[0168] In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Aufarbeitung des Reaktionsgemischs auch direkt über eine Ultrafiltration erfolgen. Dabei wird zur Abtrennung des Katalysators und Gewinnung eines katalysatorfreien Produkt- bzw. Hochsiederstroms der Syntheseaustag, wie zuvor beschrieben, unter Druck mit einer Membran in Kontakt gebracht und Permeat (Filtrat) auf der Rückseite der Membran bei einem geringeren Druck als auf der Feedseite abgezogen. Man erhält ein Katalysatorkonzentrat (Retentat) und ein praktisch katalysatorfreies Permeat.

[0169] Wenn der Syntheseaustag direkt dem Membranverfahren mit dem Synthesedruck zugeführt wird, kann der transmembrane Druck durch Anhebung des Permeatdrucks eingestellt werden.

[0170] Das erhaltene, im Wesentlichen katalysatorfreie Permeat kann durch übliche, dem Fachmann bekannte Verfahren, wie Destillation oder Kristallisation, weiter in Produkte und Hochsieder aufgetrennt werden.

[0171] Die erfindungsgemäß verwendeten Liganden besitzen eine hohe Stabilität unter Hydroformylierungsbedingungen. Der Katalysator kann über mehrere Wochen ohne Aktivitätsverlust und ohne Zufuhr (Nachpegelung) von Ligand in

einem kontinuierlichen Hydroformylierungsverfahren eingesetzt werden. Es wird kein Abbau des Liganden beobachtet.
[0172] Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren zeigen in Abhängigkeit von den eingesetzten Phosphoratomhaltigen Gruppen in der Hydroformylierung eine hohe Selektivität zu Aldehyden und Alkoholen. Die Paraffinbildung durch Hydrierung von Eduktalkenen ist im Vergleich zu einem Rhodium/Triphenylphosphan-katalysierten Hydroformylierungsverfahren deutlich geringer.

[0173] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Katalysatoren, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einen polymeren Liganden, wie zuvor beschrieben, zur Hydroformylierung, Hydrocyanierung, Carbonylierung und zur Hydrierung.

[0174] Wie erwähnt stellt die Hydrocyanierung von Olefinen ein weiteres Einsatzgebiet für die erfindungsgemäßen Katalysatoren dar. Auch die erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren umfassen Komplexe eines Metalls der VIII. Nebengruppe, insbesondere Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, bevorzugt Nickel, Palladium und Platin und ganz besonders bevorzugt Nickel. In der Regel liegt das Metall im erfindungsgemäßen Metallkomplex nullwertig vor. Die Herstellung der Metallkomplexe kann, wie bereits für den Einsatz als Hydroformylierungskatalysatoren zuvor beschrieben, erfolgen. Gleiches gilt für die in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren.

[0175] Ein zur Herstellung eines Hydrocyanierungskatalysators geeigneter Nickelkomplex ist z. B. Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0).

[0176] Gegebenenfalls können die Hydrocyanierungskatalysatoren, analog zu dem bei den Hydroformylierungskatalysatoren beschriebenen Verfahren, in situ hergestellt werden.

[0177] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Nitrilen durch katalytische Hydrocyanierung, in dem die Hydrocyanierung in Gegenwart mindestens eines der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Katalysatoren erfolgt. Geeignete Olefine für die Hydrocyanierung sind allgemein die zuvor als Einsatzstoffe für die Hydroformylierung genannten Olefine. Eine spezielle Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Herstellung von Gemischen monoolefinischer C₅-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C≡N-Bindung durch katalytische Hydrocyanierung von 1,3-Butadien oder 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen und die Isomerisierung/Weiterreaktion zu gesättigten C₄-Dinitrilen, vorzugsweise Adipodinitril in Gegenwart mindestens eines erfindungsgemäßen Katalysators. Bei der Verwendung von Kohlenwasserstoffgemischen zur Herstellung von monoolefinischer C₅-Mononitrilen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise ein Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt, das einen 1,3-Butadiengehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere mindestens 40 Vol.-%, aufweist.

[0178] 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische sind in großtechnischem Maßstab erhältlich. So fällt z. B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha ein als C₄-Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolefinanteil an, wobei etwa 40% auf 1,3-Butadien und der Rest auf Monoolefine und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Alkane entfällt. Diese Ströme enthalten immer auch geringe Anteile von im Allgemeinen bis zu 5% an Alkinen, 1,2-Dienen und Vinylacetylen.

[0179] Reines 1,3-Butadien kann z. B. durch extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden.

[0180] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren lassen sich vorteilhaft zur Hydrocyanierung solcher olefinhaltiger, insbesondere 1,3-Butadien-haltiger Kohlenwasserstoffgemische einsetzen, in der Regel auch ohne vorherige destillative Aufreinigung des Kohlenwasserstoffgemischs. Möglicherweise enthaltene, die Effektivität der Katalysatoren beeinträchtigende Olefine, wie z. B. Alkine oder Cumulene, können gegebenenfalls vor der Hydrocyanierung durch selektive Hydrierung aus dem Kohlenwasserstoffgemisch entfernt werden. Geeignete Verfahren zur selektiven Hydrierung sind dem Fachmann bekannt.

[0181] Die erfindungsgemäße Hydrocyanierung kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 1, 3. Auflage, 1951, S. 743 ff. beschrieben. Vorzugsweise wird für die kontinuierliche Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Rührkesselkaskade oder ein Rohrreaktor verwendet. Geeignete, gegebenenfalls druckfeste Reaktoren für die semikontinuierliche oder kontinuierliche Ausführung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann.

[0182] Die erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der Hydrocyanierungsreaktion abtrennen und können im Allgemeinen erneut für die Hydrocyanierung eingesetzt werden.

[0183] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Carbonylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und wenigstens einer Verbindung mit einer nucleophilen Gruppe in Gegenwart eines Carbonylierungskatalysators, in dem man als Carbonylierungskatalysator einen Katalysator auf Basis eines polymeren Liganden einsetzt.

[0184] Auch die erfindungsgemäßen Carbonylierungskatalysatoren umfassen Komplexe eines Metalls der VIII. Nebengruppe, bevorzugt Nickel, Cobalt, Eisen, Ruthenium, Rhodium und Palladium, insbesondere Palladium. Die Herstellung der Metallkomplexe kann wie bereits zuvor bei den Hydroformylierungskatalysatoren und Hydrocyanierungskatalysatoren beschrieben erfolgen. Gleiches gilt für die in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Carbonylierungskatalysatoren.

[0185] Geeignete Olefine für die Carbonylierung sind die allgemein zuvor als Einsatzstoffe für die Hydroformylierung und Hydrocyanierung genannten Olefine.

[0186] Vorzugsweise sind die Verbindungen mit einer nucleophilen Gruppe, ausgewählt unter Wasser, Alkoholen, Thiolen, Carbonsäureestern, primären und sekundären Aminen.

[0187] Eine bevorzugte Carbonylierungsreaktion ist die Überführung von Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasser zu

Carbonsäuren (Hydrocarboxylierung). Dazu zählt insbesondere die Umsetzung von Ethylen mit Kohlenmonoxid und Wasser zu Propionsäure.

[0188] Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele	5
A) Herstellung eines derivatisierten Polyaminliganden-Bestandteils	
Beispiel 1	10
Ethoxilierung eines Polyethylenimins mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 5000	
Beispiel 1a) (erste Stufe)	
Monoalkoxilierung in Wasser	15
[0189] In einem Autoklaven wurden 43 g eines Polyethylenimins mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von ca. 5000 zusammen mit 43 g Wasser vorgelegt. Unter Rühren wurde dann bei einer Temperatur von 90 bis 100°C und einem Druck von max. 4 bar 44 g Ethylenoxid während 30 min. zugegeben. Man rührte 1 h bei dieser Temperatur nach und fügte 20 g einer 50 gew.-%igen wässrigen KOH-Lösung zu. Im Vakuum (ca. 10 mbar) wurde das Wasser vollständig abdestilliert, wobei man während 5 h die Temperatur bis auf 120°C erhöhte.	20
Beispiel 1b	
Weitere Alkoxilierung (zweite Stufe)	25
[0190] In einem Autoklaven wurde die Vorstufe aus Beispiel 1a bei einer Temperatur von 130–140°C und einem Druck bis ca. 4,5 bar mit ca. 480 g Ethylenoxid umgesetzt.	
Beispiel 2	30
Propoxilierung eines Polyethylenimins mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 20000	
Beispiel 2a (erste Stufe)	35
Monoalkoxilierung in Wasser	
[0191] In einem Autoklaven wurden 43 g eines Polyethylenimins mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von ca. 20000 zusammen mit 43 g Wasser vorgelegt. Unter Rühren wurde dann bei einer Temperatur von 90 bis 100°C und einem Druck von max. 4 bar 58 g Propylenoxid während 30 min. zugegeben. Man rührte 1 h bei dieser Temperatur nach, kühlte auf ca. 80°C ab, fügte 20 g einer 50 gew.-%igen wässrigen KOH-Lösung und 100 g Xylol zu und entfernte das Wasser durch azeotrope Destillation.	40
Beispiel 2b (zweite Stufe)	45
Weitere Alkoxilierung in Gegenwart von Xylol	
[0192] In einem Autoklaven wurde die Vorstufe aus Beispiel 2a bei einer Temperatur von 130–140°C und einem Druck bis ca. 4,5 bar mit 4234 g Propylenoxid umgesetzt.	50
Beispiel 3	
Synthese eines zu 50 Mol-% (bezogen auf amidierbare Aminogruppen) mit Stearinsäure amidierten Polyethylenimins	
[0193] In einem 4 l-Vierhalskolben, der mit Rührer, Thermometer und einer Einrichtung zum Arbeiten unter Inertgas ausgestattet war, wurden 258 g Polyethylenimin mit einem mittleren Molekulargewicht (M_w) von ca. 25000 g/mol unter einem Stickstoffstrom auf 140°C erhitzt. Innerhalb von 30 min. gab man portionsweise 853,5 g Stearinsäure hinzu. Die Reaktionstemperatur wurde auf 180°C erhöht und das entstehende Wasser kontinuierlich abdestilliert. Nach 18 h ließ man abkühlen und erhielt 1059 g eines leicht gelben Feststoffs. Das Reaktionsprodukt war in Xylol klar löslich und in Wasser unlöslich. Durch Titration mit Tetrabutylammoniumhydroxid in Xylol konnte kein Restsäuregehalt mehr festgestellt werden.	55
Beispiel 4	
Synthese eines mit 60 Mol-% (bezogen auf amidierbares N) Laurinsäure amidierten Polyethylenimins	65
[0194] In einem 2 l-Vierhalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und einer Destillationsbrücke versehen war, schmolz man 297 g (1,48 Mol) Laurinsäure unter einem leichten Stickstoffstrom bei 100°C auf. Man erhitzte	

die Schmelze auf 150°C und fügte 212,5 g einer 50%igen Lösung eines Polyethylenimins (2,47 Mol) mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_w) von 460000 hinzu. Die Zutropfgeschwindigkeit wurde dabei so gewählt, dass die Temperatur zwischen 150 und 155°C gehalten wurde und das zugeführte Wasser abdestillierte. Anschließend erhitze man für 15 h auf 180°C, wobei das Reaktionswasser der Amidierung abdestilliert wurde. Die Schmelze wurde auf 100°C abgekühlt, dem Reaktor entnommen und bei Raumtemperatur zerkleinert. Man erhielt 364 g eines gelben Feststoffs. Das Reaktionsprodukt war in Xylol und Tetrahydrofuran klar löslich und in Wasser unlöslich. Durch Titration mit Tetrabutylammoniumhydroxid in Xylol konnte kein Restsäuregehalt mehr festgestellt werden.

[0195] Die zuvor genannten Polyaminligand-Bestandteile lassen sich vorteilhaft mit Phosphoratom-haltigen Gruppen modifizieren und als Liganden zur Hydroformylierung einsetzen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in einer Reaktionszone in homogener, im Wesentlichen wasserfreier Phase und in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das wenigstens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems und wenigstens einen im Wesentlichen nicht wasserlöslichen polymeren Liganden umfasst, wobei der Ligand ein Polymergerüst mit mindestens 10 Stickstoffatomen aufweist, an das zusätzlich mindestens drei Phosphoratom-haltige Gruppen gebunden sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als Ligand ein Polyamin eingesetzt wird, das im Wesentlichen aus Wiederholungseinheiten aufgebaut ist, die ausgewählt sind unter Einheiten der Formeln I.1, I.2, I.3 und I.4



W'

B

Y



W'

B' B'' - Y

worin

R für gleiche oder verschiedene Gruppen steht, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, W-COOR^a , $\text{W-COO}^-\text{M}^+$, $\text{W-(SO}_3\text{)R}^a$, $\text{W-(SO}_3\text{)}^-\text{M}^+$, $\text{W-NE}^1\text{E}^2$, $\text{W-(NE}^1\text{E}^2\text{E}^3)^+\text{X}^-$, W-OR^a , W-SR^a , $(\text{CHR}^b\text{CH}_2\text{O})_x\text{R}^a$, $(\text{CH}_2\text{NE}^1)_x\text{R}^a$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NE}^1)_x\text{R}^a$, W-Halogen , W-NO_2 oder W-Acyl ,

worin

W für eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht,

R^a E^1 , E^2 , E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^b für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kationäquivalent steht,

X^- für ein Anionäquivalent steht und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 500 steht,

W' für eine $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylenbrücke steht, die eine, zwei, drei oder vier Doppelbindungen aufweisen und/oder durch bis zu 10 nicht benachbarte, gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen und/oder ein-, zwei- oder dreifach mit Aryl und/oder Hetaryl anelliert sein kann, wobei W' auch für eine Polyoxyalkylen- oder Polyalkylenimin-Brücke mit bis zu 500 Wiederholungseinheiten stehen kann,

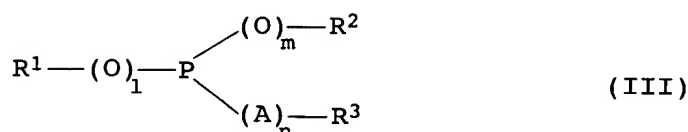
B für eine bindende Gruppe steht, die vorzugsweise ausgewählt ist unter $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^c-$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^c-$, $-\text{NR}^c-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^d$ und $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$, wobei R^c und R^d unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

B' und B'' für komplementäre, zu elektrostatischer Wechselwirkung befähigte Gruppen stehen, und

Y für eine Phosphoratom-haltige Gruppe steht.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Phosphoratom-haltigen Gruppen ausgewählt sind unter Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphit-, Phosphol-, Phosphoramidit-, phosphacyclischen und phosphoraromatischen Gruppen, deren Oxidations- und/oder Umlagerungsprodukten sowie Phosphanoxidgruppen.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Phosphoratom-haltige Gruppe ausgewählt ist unter Gruppen der allgemeinen Formel III



worin

l, m und n unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen,

A für O oder NR^e steht, wobei R^e für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht,

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

wobei zwei der Reste R¹ bis R³ zusammen mit dem Phosphoratom und, falls vorhanden, dem/den Heteroatom(en), an die sie gebunden sind, für einen 3- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen können, oder wobei einer, zwei oder drei der Reste R¹ bis R³ auch für eine polycyclische Verbindung stehen können, und/oder wobei einer der Reste R¹, R² oder R³ auch für eine zweiwertige verbrückende Gruppe D stehen kann, die zwei gleiche oder verschiedene Gruppen der Formel III kovalent miteinander verbindet, mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R¹, R² oder R³ oder, falls vorhanden, der Heterocyclus oder die polycyclische Verbindung, denen sie angehören, an das Polymergerüst gebunden sind.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die verbrückende Gruppe D für eine C₁-C₁₀-Alkylenbrücke steht, die eine, zwei, drei oder vier Doppelbindungen und/oder einen, zwei, drei oder vier Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano, Carboxyl, Carboxylat, Cycloalkyl und Aryl, aufweisen kann, wobei der Arylsubstituent zusätzlich einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl oder Cyano, tragen kann, und/oder die Alkylenbrücke D durch ein, zwei oder drei nicht benachbarte, gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen sein kann, und/oder die Alkylenbrücke D ein-, zwei- oder dreifach mit Aryl und/oder Hetaryl anelliert sein kann, wobei die anellierten Aryl- und Hetarylgruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxycarbonyl oder NE¹E², tragen können, wobei E¹ und E² gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem ein polymerer Ligand mit einem Molverhältnis von Stickstoffatomen zu Phosphoratom in einem Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1 eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man

i) aus der Reaktionszone einen Austrag entnimmt und diesen einer destillativen Trennung in ein produktangereichertes Kopfprodukt und ein an Katalysatorsystem angereichertes Sumpfprodukt unterzieht,

ii) gegebenenfalls das in Schritt i) erhaltene an Katalysatorsystem angereicherte Sumpfprodukt einer Aufarbeitung unterzieht und

iii) das, gegebenenfalls aufgearbeitete, an Katalysatorsystem angereicherte Sumpfprodukt zumindest teilweise in die Reaktionszone zurückführt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Aufarbeitung in Schritt ii) eine Ultrafiltration umfasst.

9. Katalysator, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem polymeren Liganden, wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert.

10. Katalysator nach Anspruch 9, wobei das Metall ausgewählt ist unter Cobalt, Rhodium, Ruthenium, Iridium, Nickel und Palladium.

11. Verwendung eines Katalysators, wie in einem der Ansprüche 9 oder 10 definiert, zur Hydroformylierung, Carbonylierung, Hydrocyanierung oder Hydrierung.

- Leerseite -